

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-232617

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

B28B 11/00  
C04B 35/622  
C04B 35/00  
C04B 35/632  
H01F 17/00  
H01F 41/04  
H01G 4/12  
H01G 4/30

(21)Application number : 2000-319522

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.2000

(72)Inventor : MIYAZAKI MAKOTO  
TANAKA SATORU  
KIMURA KOJI  
KATO KOJI  
SUZUKI HIROSHI

(30)Priority

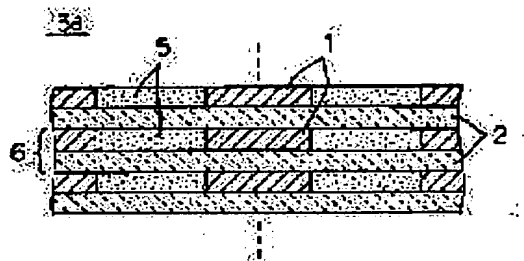
Priority number : 11352635    Priority date : 13.12.1999    Priority country : JP

(54) LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT, MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME, CERAMIC PASTE, AND MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic paste suitable for forming a thin ceramic green layer with a high pattern accuracy.

SOLUTION: In the ceramic paste containing a ceramic powder, an organic solvent and an organic binder, as the binder, a mixture of a polyvinylbutyral and a cellulose ester, a mixture of a polyacrylic ester or the like and a cellulose ester, a mixture of the polyvinylbutyral and a polyvinyl acetate or a mixture of the polyvinylbutyral and a polyacrylic ester or the like, or a copolymer containing an acrylate (methacrylate) alkyl ester as a main component is used. This ceramic paste is advantageously used to form the ceramic green layer 5 for absorbing a step on a main surface of ceramic green sheet 2 so as to substantially eliminate the step by the thickness of an internal electrode 1, for example, in a laminated ceramic capacitor.



## LEGAL STATUS

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The ceramic green sheet obtained by preparing a ceramic slurry, a conductive paste, and a ceramic paste, respectively, and fabricating said ceramic slurry, The internal-circuitry element film formed by giving said conductive paste selectively so that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of said ceramic green sheet, Have the ceramic Green layer for level difference absorption formed by giving said ceramic paste to the field in which it is on said principal plane of said ceramic green sheet, and said internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of said internal-circuitry element film may be lost substantially. By producing two or more composite structures and accumulating said two or more composite structures It is the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts equipped with each process of producing a raw layered product and calcinating said raw layered product. Said ceramic paste The manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts that the mixture of a polyvinyl butyral and cellulose ester is used as said organic binder including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 2] The ceramic green sheet obtained by preparing a ceramic slurry, a conductive paste, and a ceramic paste, respectively, and fabricating said ceramic slurry, The internal-circuitry element film formed by giving said conductive paste selectively so that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of said ceramic green sheet, Have the ceramic Green layer for level difference absorption formed by giving said ceramic paste to the field in which it is on said principal plane of said ceramic green sheet, and said internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of said internal-circuitry element film may be lost substantially. By producing two or more composite structures and accumulating said two or more composite structures It is the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts equipped with each process of producing a raw layered product and calcinating said raw layered product. Said ceramic paste The manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts that mixture with polyacrylic ester and cellulose ester is used as said organic binder including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 3] The ceramic green sheet obtained by preparing a ceramic slurry, a conductive paste, and a ceramic paste, respectively, and fabricating said ceramic slurry, The internal-circuitry element film formed by giving said conductive paste selectively so that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of said ceramic green sheet, Have the ceramic Green layer for level difference absorption formed by giving said ceramic paste to the field in which it is on said principal plane of said ceramic green sheet, and said internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of said internal-circuitry element film may be lost substantially. By producing two or more composite structures and accumulating said two or more composite structures It is the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts equipped with each process of producing a raw layered product and calcinating said raw layered product. Said ceramic paste The manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts that the mixture of a polyvinyl butyral and polyvinyl acetate is used as said organic binder including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 4] The ceramic green sheet obtained by preparing a ceramic slurry, a conductive paste, and a ceramic paste, respectively, and fabricating said ceramic slurry, The internal-circuitry element film formed by giving said conductive paste selectively so that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of said ceramic green sheet, Have the ceramic Green layer for level difference absorption

formed by giving said ceramic paste to the field in which it is on said principal plane of said ceramic green sheet, and said internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of said internal-circuitry element film may be lost substantially. By producing two or more composite structures and accumulating said two or more composite structures It is the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts equipped with each process of producing a raw layered product and calcinating said raw layered product. Said ceramic paste The manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts that the mixture of a polyvinyl butyral and polyacrylic ester is used as said organic binder including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 5] The ceramic green sheet obtained by preparing a ceramic slurry, a conductive paste, and a ceramic paste, respectively, and fabricating said ceramic slurry, The internal-circuitry element film formed by giving said conductive paste selectively so that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of said ceramic green sheet, Have the ceramic Green layer for level difference absorption formed by giving said ceramic paste to the field in which it is on said principal plane of said ceramic green sheet, and said internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of said internal-circuitry element film may be lost substantially. By producing two or more composite structures and accumulating said two or more composite structures It is the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts equipped with each process of producing a raw layered product and calcinating said raw layered product. Said ceramic paste The manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts that the copolymer which uses acrylic-acid alkyl ester and/or alkyl methacrylate ester as a principal component is used as said organic binder including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 6] The manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts according to claim 5 that that in which the reactant monomer containing a carboxylic-acid radical, the alkylene oxide radical (RO) n, a hydroxyl group, a glycidyl group, the amino group, or an amide group is contained as a copolymerization component is used for the copolymer which uses said acrylic-acid alkyl ester and/or alkyl methacrylate ester as a principal component as said organic binder.

[Claim 7] Primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture with which the process which prepares said ceramic paste contains ceramic powder and the 1st organic solvent at least, Secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added said organic binder to said primary mixture which passed through said primary distribution processes at least, By heat-treating said secondary mixture after the process which includes the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than said 1st organic solvent in said primary mixture and/or said secondary mixture, and said secondary distribution processes The manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts [ equipped with the clearance process which removes said 1st organic solvent selectively ] according to claim 1 to 6.

[Claim 8] Said ceramic slurry is the manufacture approach of the laminating mold ceramic electronic parts containing said ceramic powder contained in said ceramic paste, and the ceramic powder which has the same presentation substantially according to claim 1 to 7.

[Claim 9] Both the ceramic powder contained in said ceramic slurry and said ceramic paste, respectively is the manufacture approaches of the laminating mold ceramic electronic parts according to claim 1 to 8 which are dielectric ceramic powder.

[Claim 10] It is the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts according to claim 9 that it is an internal electrode arranged so that electrostatic capacity may be formed while said internal-circuitry element film is mutual, and said laminating mold ceramic electronic parts are stacked type ceramic condensers.

[Claim 11] Both the ceramic powder contained in said ceramic slurry and said ceramic paste, respectively is the manufacture approaches of the laminating mold ceramic electronic parts according to claim 1 to 8 which are magnetic-substance ceramic powder.

[Claim 12] the coil with which said internal-circuitry element film is prolonged in a coiled form -- a conductor - the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts according to claim 11 that it is the film and said laminating mold ceramic electronic parts are laminating inductors.

[Claim 13] Laminating mold ceramic electronic parts obtained by the manufacture approach according to claim 1 to 12.

[Claim 14] Said organic binder is a ceramic paste containing the mixture of a polyvinyl butyral and cellulose ester including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 15] Said organic binder is a ceramic paste containing mixture with polyacrylic ester and cellulose ester including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 16] Said organic binder is a ceramic paste containing the mixture of a polyvinyl butyral and polyvinyl acetate including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 17] Said organic binder is a ceramic paste containing the mixture of a polyvinyl butyral and polyacrylic ester including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 18] Said organic binder is a ceramic paste containing the copolymer which uses acrylic-acid alkyl ester and/or alkyl methacrylate ester as a principal component including ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder.

[Claim 19] Said organic binder is a ceramic paste according to claim 18 which is that by which the reactant monomer containing a carboxylic-acid radical, the alkylene oxide radical (RO) n, a hydroxyl group, a glycidyl group, the amino group, or an amide group is contained in the copolymer which uses said acrylic-acid alkyl ester and/or alkyl methacrylate ester as a principal component as a copolymerization component.

[Claim 20] Primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture which is the manufacture approach of a ceramic paste according to claim 14 to 19, and contains said ceramic powder and 1st organic solvent at least, Secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added said organic binder to said primary mixture which passed through said primary distribution processes at least, By heat-treating said secondary mixture after the process which includes the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than said 1st organic solvent in said primary mixture and/or said secondary mixture, and said secondary distribution processes The manufacture approach of a ceramic paste equipped with the clearance process which removes said 1st organic solvent selectively.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is a thing about laminating mold ceramic electronic parts, its manufacture approach, a ceramic paste, and its manufacture approach. Have the ceramic layer for level difference absorption formed with the negative pattern of an internal-circuitry element film pattern in order to absorb the level difference resulting from the thickness of the internal-circuitry element film especially formed between ceramic layers. It is related with the ceramic paste used in favor of forming laminating mold ceramic electronic parts, its manufacture approach, and the ceramic layer for level difference absorption, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, when it is going to manufacture laminating mold ceramic electronic parts like a stacked type ceramic condenser, two or more ceramic green sheets are prepared, and these ceramic green sheet is accumulated. the conductor for constituting a capacitor, resistance, an inductor, a varistor, a filter, etc. on a specific ceramic green sheet according to the function of the laminating mold ceramic electronic parts which it is going to obtain -- internal-circuitry element film like the film and the resistor film is formed.

[0003] In recent years, a miniaturization and lightweight-ization progress, and in such electronic equipment, when laminating mold ceramic electronic parts are used as a circuit element, as for electronic equipment including mobile communication equipment, a miniaturization and lightweight-ization are strongly required also from such laminating mold ceramic electronic parts. For example, in the case of the stacked type ceramic condenser, the demand of a miniaturization and large-capacity-izing is increasing.

[0004] When it is going to manufacture a stacked type ceramic condenser, typically Mix dielectric ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, and an organic solvent, and a ceramic slurry is produced. This ceramic slurry on a base material like polyester film by which coating was carried out with the silicone resin as a remover etc. By fabricating so that a doctor blade method etc. may be applied, for example, it may become the shape of a sheet of 10 micrometers of thickness numbers, a ceramic green sheet is produced and, subsequently this ceramic green sheet is dried.

[0005] Next, the internal electrode as internal-circuitry element film is formed on a ceramic green sheet by having two or more patterns which separated spacing mutually on the principal plane of the ceramic green sheet mentioned above, and screen-stencil giving a conductive paste, and drying this. Some ceramic green sheets 2 with which it was distributed over two or more places as mentioned above, and the internal electrode 1 was formed in drawing 7 R> 7 are shown by the top view.

[0006] Next, after the ceramic green sheet 2 exfoliates from a base material and is cut by suitable magnitude, as a part is shown in drawing 6 , only predetermined number of sheets is accumulated and the raw layered product 3 is further produced by accumulating only number of sheets predetermined in the ceramic green sheet of this pile which does not form the internal electrode up and down.

[0007] After this raw layered product 3 is pressed in the direction of a laminating, as it is shown in drawing 8 , it is cut by the magnitude which should serve as the layered product chip 4 for each stacked type ceramic condenser, and, subsequently a stacked type ceramic condenser is completed by giving a baking process and forming an external electrode eventually, after passing through a debinder process.

[0008] In such a laminating ceramic condenser, in order to satisfy the demand to the miniaturization and large-capacity-izing, it is necessary to attain buildup of the number of laminatings of the ceramic green sheet 2 and an

internal electrode 1, and lamination of the ceramic green sheet 2.

[0009] However, between the part in which an internal electrode 1 is located the more as a result of accumulation of each thickness of an internal electrode 1 the more above multilayering and lamination progress, and the parts which are not so, Or as the difference of the thickness between the part by which the a large number array of the internal electrode 1 is comparatively carried out in the direction of a laminating, and the part which is not so becomes more remarkable, for example, it is shown in drawing 8 , about the appearance of the obtained layered product chip 4, the deformation from which a principal plane serves as convex on the other hand will arise.

[0010] if deformation as show in drawing 8 in the layered product chip 4 have arise , since comparatively big distortion be comparatively bring about in the part in which the internal electrode 1 be locate , or a small number of part in which only the internal electrode 1 be arrange in the direction of a laminating in the case of a press process and the adhesion between the ceramic green sheets 2 be inferior , it be easy to generate structure defects , such as delamination and a minute crack , by the internal stress cause at the time of baking .

[0011] Moreover, deformation of the layered product chip 4 as shown in drawing 8 may cause the result made to transform an internal electrode 1 into un-wanting, and short [ poor ] may produce it by this.

[0012] Such inconvenience is the cause of reducing the dependability of a stacked type ceramic condenser.

[0013] In order to solve the above problems, for example, as shown in drawing 2 , the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is formed in the field in which the internal electrode 1 on the ceramic green sheet 2 is not formed, and losing substantially the level difference by the thickness of the internal electrode 1 on the ceramic green sheet 2 by this ceramic Green layer 5 for level difference absorption is indicated by JP,56-94719,A, JP,3-74820,A, JP,9-106925,A, etc.

[0014] As mentioned above, by forming the ceramic Green layer 5 for level difference absorption Between the part in which an internal electrode 1 is located when raw layered product 3a is produced, as a part is shown in drawing 1 , and the parts which are not so, Or as the difference of the thickness between the part by which the a large number array of the internal electrode 1 is comparatively carried out in the direction of a laminating, and the part which is not so stops arising substantially and it is shown in drawing 3 , in obtained layered product chip 4a, it is hard coming to generate deformation [ \*\*\*\* / un-] as shown in drawing 8 .

[0015] consequently, the dependability of the stacked type ceramic condenser which could make hard to produce problems, such as structure defects, such as delamination which was mentioned above, and a minute crack, and short [ by deformation of an internal electrode 1 / poor ], and was obtained can be raised.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the ceramic Green layer 5 for level difference absorption mentioned above is formed by giving the ceramic paste which has the same presentation as the case of the ceramic green sheet 2, and contains dielectric ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, and an organic solvent For example, in order to form the ceramic Green layer 5 for level difference absorption in high degree of accuracy by printing etc. so that it may have thickness comparable as an internal electrode 1 called the thickness of 2 micrometers or less, the dispersibility of the ceramic powder under SERAMMIKU paste should be excelled.

[0017] Although distributed processing with 3 rolls is indicated in order to obtain a ceramic paste by JP,3-74820,A in relation to this, it is difficult to acquire outstanding dispersibility which was mentioned above in distributed processing with such mere 3 rolls.

[0018] In JP,9-106925,A, on the other hand, the ceramic slurry for the ceramic green sheet 2 While producing by mixing dielectric ceramic powder, an organic binder, and the 1st organic solvent of a low-boiling point and using this for shaping of the ceramic green sheet 2 By heating and permuting the 1st organic solvent of a low-boiling point by the 2nd organic solvent of a high-boiling point, after adding the 2nd organic solvent of a high-boiling point and mixing from the boiling point of the 1st above-mentioned organic solvent to this ceramic slurry Producing the ceramic paste for the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is indicated.

[0019] Therefore, although the dispersibility of ceramic powder improves to some extent in the ceramic paste obtained as mentioned above since at least 2 times of mixed processes are carried out At these mixed processes, since each is carried out where an organic binder is included, the slurry at the time of mixing or the viscosity of a paste has a limitation in having excelled the dispersibility of ceramic powder with the distributed-processing machine using media like a ball mill highly.

[0020] Thus, the dispersibility which was excellent about the ceramic powder contained there as a ceramic paste used in order to form a very thin ceramic layer called the ceramic Green layer 5 for level difference absorption which has thickness equivalent to the thickness of an internal electrode 1 is required, and the demand to such outstanding dispersibility becomes so severe that the thickness of an internal electrode 1 becomes thin.

[0021] Moreover, even if it is the case that the dispersibility of the ceramic powder in the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is temporarily bad, the badness of dispersibility may be able to be covered to some extent with the ceramic green sheet 2 piled up on it, but if the thickness of the ceramic green sheet 2 becomes thin, the effectiveness which covers dispersibility with such a ceramic green sheet 2 is hardly expectable.

[0022] From the above thing, higher dispersibility is needed about the ceramic powder in the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, so that a miniaturization and large-capacity-izing of a stacked type ceramic condenser progress.

[0023] In addition, since the distributed effectiveness of the ceramic powder in a mixed process is raised, it is possible to make viscosity of a ceramic paste low, but if the addition of the organic solvent of the low-boiling point mentioned above is increased in order to make viscosity low in this way, in order to remove the organic solvent of this low-boiling point after distributed processing, another problem of long duration needing is encountered.

[0024] Moreover, although raw layered product 3a consists of three kinds of components, such as the ceramic green sheet 2, an internal electrode 1, and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, if it is in the stacked type ceramic condenser obtained by calcinating raw layered product 3a which forms the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, in the baking process following a debinder process and it, these three kinds of components start a volumetric shrinkage in many ways. Therefore, the stress by the difference of the physical properties of these three kinds of components arises, and it also becomes the cause in which this causes a structure defect.

[0025] Moreover, since the organic binder contained in the ceramic paste which forms the ceramic Green layer 5 for level difference absorption in JP,9-106925,A with the technique of a publication is the same as the organic binder contained in the ceramic slurry which forms the ceramic green sheet 2, it will dissolve in the same organic solvent. Therefore, when the ceramic green sheet 2 is piled up on the dried ceramic Green layer 5 for level difference absorption, the organic binder contained in the once dried ceramic Green layer 5 for level difference absorption may be dissolved by the organic solvent contained in the ceramic green sheet 2, and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption may be invaded by this organic solvent. In this point, the ceramic paste given in JP,9-106925,A is not necessarily suitable as a ceramic paste used in order to form a very thin ceramic layer called the ceramic Green layer 5 for level difference absorption.

[0026] As mentioned above, although explained in relation to the stacked type ceramic condenser, the same problem encounters also in other laminating mold ceramic saying other than a stacked type ceramic condenser (for example, a laminating inductor) electronic parts.

[0027] Then, the object of this invention is offering the laminating mold ceramic electronic parts obtained by the manufacture approach of the laminating mold ceramic electronic parts which can solve a problem which was mentioned above, and this manufacture approach.

[0028] Other objects of this invention are offering the ceramic paste suitable for forming a very thin ceramic Green layer like the ceramic layer for level difference absorption mentioned above, and its manufacture approach.

[0029]

[Means for Solving the Problem] This invention is first turned to the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts. By this manufacture approach, the following processes are carried out fundamentally.

[0030] First, a ceramic slurry, a conductive paste, and a ceramic paste are prepared, respectively.

[0031] Next, the ceramic green sheet obtained by fabricating a ceramic slurry, The internal-circuitry element film formed by giving a conductive paste selectively so that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of a ceramic green sheet, Have the ceramic Green layer for level difference absorption formed by giving a ceramic paste to the field in which it is on the principal plane of a ceramic green sheet, and the internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of the internal-circuitry element film may be lost substantially. Two or more composite structures are produced.

[0032] Next, a raw layered product is produced by accumulating the composite structure of these plurality.

[0033] And a raw layered product is calcinated.

[0034] In the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts equipped with such a fundamental process, the description is in the organic binder containing the ceramic powder, the organic solvent, and the organic binder for forming the ceramic Green layer for level difference absorption contained in a ceramic paste by this invention.

[0035] That is, it is characterized by using the copolymer which uses as a principal component the thing which mixed two kinds of organic binders physically or acrylic-acid alkyl ester, and/or alkyl methacrylate ester as an organic binder like the mixture of a polyvinyl butyral and cellulose ester, mixture with polyacrylic ester and cellulose ester, the mixture of a polyvinyl butyral and polyvinyl acetate, or the mixture of a polyvinyl butyral and polyacrylic ester.

[0036] When using the copolymer which uses as a principal component the acrylic-acid alkyl ester and/or alkyl methacrylate ester which were mentioned above as an organic binder, that by which the reactant monomer containing a carboxylic-acid radical, the alkylene oxide radical (RO) n, a hydroxyl group, a glycidyl group, the amino group, or an amide group is contained in this as a copolymerization component may be used.

[0037] When manufacturing the ceramic paste containing such an organic binder, manufacturing through the following processes is desirable.

[0038] That is, primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture which contains ceramic powder and the 1st organic solvent at least, and secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added the organic binder to the primary mixture which passed through primary distribution processes at least are carried out. Here, the organic binder should note being added in the phase of secondary distribution processes. Moreover, the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than the 1st organic solvent is used in addition to the 1st above-mentioned organic solvent, and this 2nd organic solvent may be added in the phase of a secondary [ further ] distribution process, being added in the phase of primary distribution processes, even if are added in the phase of primary distribution processes, and added in the phase of secondary distribution processes. And the clearance process which removes the 1st organic solvent selectively is eventually carried out by heat-treating secondary mixture after secondary distribution processes.

[0039] As for the ceramic slurry used in order to fabricate a ceramic green sheet, in this invention, it is desirable that the ceramic powder contained in the ceramic paste for forming the ceramic Green layer for level difference absorption and the ceramic powder which has the same presentation substantially are included.

[0040] Moreover, in the specific embodiment of this invention, both the ceramic powder contained in a ceramic slurry and a ceramic paste, respectively is dielectric ceramic powder. In this case, when the internal-circuitry element film is the internal electrode arranged so that electrostatic capacity may be formed while it is mutual, a stacked type ceramic condenser can be manufactured.

[0041] Moreover, in other specific embodiments of this invention, both the ceramic powder contained in a ceramic slurry and a ceramic paste, respectively is magnetic-substance ceramic powder. in this case, the coil with which the internal-circuitry element film is prolonged in a coiled form -- a conductor -- a laminating inductor can be manufactured when it is the film.

[0042] This invention is turned also to the laminating mold ceramic electronic parts obtained again by the manufacture approach which was mentioned above.

[0043] Moreover, this invention is turned also to a ceramic paste which was mentioned above, and its manufacture approach.

[0044]

[Embodiment of the Invention] One operation gestalt of this invention is explained about the manufacture approach of a stacked type ceramic condenser. The manufacture approach of the stacked type ceramic condenser by this operation gestalt can be explained referring to drawing 1 thru/or drawing 3 mentioned above.

[0045] In carrying out this operation gestalt, the ceramic paste for the conductive paste for the ceramic slurry for the ceramic green sheet 2 and an internal electrode 1 and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is prepared, respectively.

[0046] An above-mentioned ceramic slurry is produced dielectric ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, and by mixing the organic solvent of a low-boiling point comparatively. In order to obtain the



ceramic green sheet 2 from this ceramic slurry, for example, coating was carried out with the silicone resin as a remover etc., on a base material (not shown) like polyester film, a ceramic slurry is fabricated by a doctor blade method etc., and, subsequently is dried. Each thickness of the ceramic green sheet 2 is set to several micrometers after desiccation.

[0047] On the principal plane of the above ceramic green sheets 2, it is formed with the thickness of about 1 micrometer [ after an internal electrode's 1 drying ] so that it may be distributed over two or more places. An internal electrode 1 gives a conductive paste by screen-stencil etc., and is formed by drying this. This internal electrode 1 has predetermined thickness, respectively, therefore the level difference by this thickness is brought about on the ceramic green sheet 2.

[0048] Next, it is on the principal plane of the ceramic green sheet 2, and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is formed in the field in which the internal electrode 1 is not formed so that the level difference by the thickness of the internal electrode 1 mentioned above may be lost substantially. The ceramic Green layer 5 for level difference absorption has the negative pattern of an internal electrode 1, is formed by giving the ceramic paste which mentioned above by screen-stencil etc., and, subsequently is dried. The ceramic paste used here serves as the description in this invention, and is later mentioned about that detail.

[0049] After forming the ceramic Green layer 5 for level difference absorption in reverse, you may make it form an internal electrode 1, although the ceramic Green layer 5 for level difference absorption was formed in the explanation mentioned above after forming an internal electrode 1.

[0050] As mentioned above, the composite structure 6 with which the internal electrode 1 and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption were formed on the ceramic green sheet 2 as shown in drawing 2 Two or more preparation is carried out, and after these composite structures 6 exfoliate from a base material, they are cut by suitable magnitude. Raw layered product 3a as shows a part to drawing 1 is produced by accumulating only predetermined number of sheets and accumulating further the ceramic green sheet with which the internal electrode and the ceramic Green layer for level difference absorption are not formed up and down.

[0051] After this raw layered product 3a is pressed in the direction of a laminating, as it is shown in drawing 3 , it is cut by the magnitude which should be set to layered product chip 4a for each stacked type ceramic condenser, and, subsequently a multilayer capacitor is completed by giving a baking process and forming an external electrode eventually, after passing through a debinder process.

[0052] As mentioned above, by forming the ceramic Green layer 5 for level difference absorption Between the part in which an internal electrode 1 is located in raw layered product 3a as a part is shown in drawing 1 , and the parts which are not so, Or as the difference of the thickness between the part by which the a large number array of the internal electrode 1 is comparatively carried out in the direction of a laminating, and the part which is not so stops arising substantially and it is shown in drawing 3 , in layered product chip 4a, it is hard coming to generate deformation [ \*\*\*\* / un-]. consequently, the problem of a structure defect and short [ poor ], such as delamination and a minute crack, can be made hard to produce in the obtained stacked type ceramic condenser.

[0053] In this invention, the description is in the organic binder contained in the ceramic paste for forming the ceramic Green layer 5 for level difference absorption. That is, the copolymer which uses as a principal component the thing which mixed two kinds of organic binders physically or acrylic-acid alkyl ester, and/or alkyl methacrylate ester is used as an organic binder like the mixture of a polyvinyl butyral and cellulose ester, mixture with polyacrylic ester and cellulose ester, the mixture of a polyvinyl butyral and polyvinyl acetate, or the mixture of a polyvinyl butyral and polyacrylic ester.

[0054] The addition of an organic binder is preferably chosen to 3 - 10% of the weight one to 20% of the weight to ceramic powder.

[0055] The polyvinyl butyral described above as what is contained in the mixture used as an organic binder is obtained by the condensation of polyvinyl alcohol and a butyraldehyde, an acetyl group is less than [ 6 mol % ], and a butyral radical has % of a 62-82-mol low polymerization article, an inside polymerization article, and a high polymerization article. As for the polyvinyl butyral contained in the mixture which serves as an organic binder in the ceramic paste concerning this invention, it is desirable that it is a polymerization article while the balance of the tough nature of the dissolution viscosity and the dry paint film to an organic solvent to a butyral radical is about 65 mol %.

[0056] As cellulose ester, a nitrocellulose, cellulose acetate, or ethyl cellulose can be used, for example.

[0057] As polyacrylic ester, independent or the thing obtained from two or more kinds of copolymers of acrylic (methacrylic) acid ester monomers, such as acrylate and methyl acrylate, can be used.

[0058] The thing of the molecular weight of arbitration can be used as polyvinyl acetate.

[0059] The mixed ratio of cellulose ester and a polyvinyl butyral can be chosen as arbitration. If the ratio of cellulose ester is high, screen-stencil nature will become good, and if the ratio of another side and a polyvinyl butyral is high, when the ceramic green sheet 2 with which the ceramic Green layer 5 for level difference absorption was formed is accumulated and pressed, the adhesion between the ceramic green sheet 2 and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption becomes good. for making each advantage of these two kinds of organic binders appear -- the mixing ratio of cellulose ester and a polyvinyl butyral -- it is desirable to choose a rate as 10/90 % of the weight -90 / 10% of the weight of range.

[0060] It can be chosen as arbitration also about a mixed ratio with polyacrylic ester and cellulose ester. If the ratio of polyacrylic ester is high, pyrolysis nature will become good and the adhesion between the ceramic green sheet 2 when accumulating and pressing the ceramic green sheet 2 with which the ceramic Green layer 5 for level difference absorption was formed, and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption will become good. On the other hand, when the ratio of cellulose ester is high, the advantage which was mentioned above is pulled out. for making each advantage of these two kinds of organic binders appear -- a mixing ratio with polyacrylic ester and cellulose ester -- it is desirable to choose a rate as 10/90 % of the weight -90 / 10% of the weight of range.

[0061] It can be chosen as arbitration also about the mixed ratio of a polyvinyl butyral and polyvinyl acetate. When the ratio of a polyvinyl butyral is high, the advantage which was mentioned above is pulled out. On the other hand, if the ratio of polyvinyl acetate is high, screen-stencil nature will become good and pyrolysis nature will also become good. for making each advantage of these two kinds of organic binders appear -- the mixing ratio of a polyvinyl butyral and polyvinyl acetate -- it is desirable to choose a rate as 10/90 % of the weight -90 / 10% of the weight of range.

[0062] It can be chosen as arbitration also about the mixed ratio of a polyvinyl butyral and polyacrylic ester. The advantage at the time of making the ratio high about each of these two kinds of organic binders is as having mentioned above. for making each advantage of these two kinds of organic binders appear -- the mixing ratio of a polyvinyl butyral and polyacrylic ester -- it is desirable to choose a rate as 10/90 % of the weight -90 / 10% of the weight of range.

[0063] Moreover, when the organic binder containing the copolymer which uses acrylic-acid alkyl ester and/or alkyl methacrylate ester as a principal component is used, as acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester, it is desirable that the carbon numbers of an alkyl group are 1-8. As such acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester For example, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, Ethyl methacrylate, isopropyl acrylate, isopropyl methacrylate, Normal butyl acrylate, normal butyl methacrylate, isobutyl acrylate, There are isobutyl methacrylate, TASHARU butyl acrylate, TASHARU butyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, etc.

[0064] The reactant monomer containing a carboxylic-acid radical, the alkylene oxide radical (RO) n, a hydroxyl group, a glycidyl group, the amino group, or an amide group can use advantageously what is contained as a copolymerization component for the copolymer which uses as a principal component the acrylic-acid alkyl ester and/or alkyl methacrylate ester which were mentioned above.

[0065] As a carboxylic-acid content monomer mentioned above, there are a partial saturation 2 organic-functions carboxylic acid and its half ester, such as unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid and a methacrylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, and a fumaric acid, for example. Although especially these may not be limited and may be two or more kinds of mixture, the acrylic acid or methacrylic acid which is the simplest structure is used suitably.

[0066] It is alkylene oxide (RO) n to an alkyl group. As acrylic-acid (methacrylic acid) acrylate which it has, it is desirable to use useful methylene oxide, ethyleneoxide, or propylene oxide industrially. In the case of alkylene oxide, the thing to 1-40 has desirable n. When n exceeds 40, it is for the molecular weight of a copolymer to increase and for the solubility over an organic solvent to fall extremely.

[0067] As acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester which has a hydroxyl group, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxy butyl acrylate, and 2-hydroxy butyl methacrylate are in an alkyl group, for example. The glass transition temperature of a copolymer falls, so that the carbon number of an alkyl group

becomes large. Especially, since 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate has balanced the property, it may be used suitably.

[0068] As acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester which has a glycidyl group, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, etc. are in an alkyl group, for example.

[0069] As acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester which has an amide group or an amide group, dimethylamino ethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylamino ethyl acrylate, diethylamino ethyl methacrylate, acrylamide, N-methylol acrylamide, diacetone acrylamide, etc. are in an alkyl group.

[0070] In addition, as a reactant monomer in which other copolymerization is possible, there are acrylonitrile, styrene, ethylene, vinyl acetate, n-vinyl PIDORIDON, etc., for example.

[0071] Although especially the rate of occupying to the copolymer of the reactant monomer containing a carboxylic-acid radical and the alkylene oxide radical (RO) n which were mentioned above, a hydroxyl group, a glycidyl group, the amino group, or an amide group is not limited, it is desirable to consider as about 0.1-50 mol %.

[0072] Within the limits of above-mentioned, if the addition of a reactant monomer increases, a hydrophilic property can be given to a copolymer, the solubility over an organic solvent can change, and the viscosity of the ceramic paste containing these can be changed. However, if the rate of occupying to the copolymer of a reactant monomer increases too much, it may not dissolve in an organic solvent thoroughly.

[0073] These reactant monomers are not only added independently, but may be added to acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester combining two or more kinds of things.

[0074] As for the molecular weight of the copolymer which uses acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester as a principal component, it is desirable that it is 1000-300000 in average molecular weight, and it is more preferably referred to as 10000-100000. When the cohesive force of an organic binder is weak in molecular weight being 1000 or less, reinforcement falls and another side and molecular weight exceed 300000, it is because solution viscosity becomes high and it is hard coming to paste.

[0075] The copolymer which uses acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester as a principal component can be obtained by the following approaches, for example.

[0076] Namely, put toluene 300g into a 1l. separable flask equipped with an agitator, a thermometer, a reflux capacitor, a dropping funnel, and nitrogen gas installation tubing, and it sets under a nitrogen gas air current. Solution temperature is heated at 90 degrees C. To a substrate dropping funnel 150g of substrate mixture, a polymerization initiator, For example, the copolymer which uses acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester as a principal component can be obtained by teaching 0.5g of benzoyl peroxides and the mixture of a substrate and a polymerization initiator being dropped over 2 hours, and cooling, after heating at reflux temperature further for 1 hour.

[0077] In this invention, the ceramic paste for the ceramic Green layer 5 for level difference absorption containing the above characteristic organic binders is preferably manufactured by the following approaches.

[0078] That is, in order to manufacture a ceramic paste, primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture which contains ceramic powder and the 1st organic solvent at least, and secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added the organic binder to the primary mixture which passed through this primary distribution process at least are carried out.

[0079] Thus, since the organic binder is not yet added at primary distribution processes, it is easy to make distributed processing under hypoviscosity possible, therefore to raise the dispersibility of ceramic powder. At this primary distribution process, while the air which is sticking to the front face of ceramic powder can consider as the condition of the 1st organic solvent having permuted and having fully wet ceramic powder by the 1st organic solvent, the state of aggregation of ceramic powder can fully be cracked.

[0080] Moreover, at secondary distribution processes, maintaining the high dispersibility of the ceramic powder obtained at primary distribution processes as mentioned above, enough and homogeneity can be made to mix an organic binder, and the further grinding effectiveness of ceramic powder can also be expected.

[0081] By this desirable manufacture approach, the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than the 1st organic solvent is also used in addition to the 1st above-mentioned organic solvent. The additional charge of this 2nd organic solvent may be carried out also in the phase of secondary distribution processes, being added in the phase of primary distribution processes, even if are added in the phase of primary

distribution processes, and added in the phase of secondary distribution processes.

[0082] And the 1st organic solvent is eventually removed selectively by heat-treating secondary mixture after secondary distribution processes.

[0083] Thus, while it is able to make viscosity of secondary mixture comparatively low also in the phase of secondary distribution processes since clearance of the 1st organic solvent is carried out after secondary distribution processes, therefore being able to maintain distributed effectiveness comparatively highly, the solubility of the organic binder added in the phase of secondary distribution processes which were mentioned above can be raised.

[0084] As an organic solvent, the ceramic paste obtained as mentioned above contains only the 2nd organic solvent substantially, even if the 1st organic solvent may remain slightly. Since the relative vapor rate is smaller than the 1st organic solvent, the 2nd organic solvent makes it possible to be able to hold down the rate of drying of a ceramic paste to below a predetermined value, for example, to apply screen-stencil satisfactory.

[0085] At primary distribution processes and secondary distribution processes which are carried out in the above-mentioned desirable manufacture approach, distributed processing can be carried out with the application of the usual distributed-processing machine which uses media like a ball mill, for example.

[0086] What is necessary is for there to be various things and just to choose, respectively what is used as the thing and the 2nd organic solvent which are used as the 1st organic solvent in consideration of the relative vapor rate of such an organic solvent in this manufacture approach, as an organic solvent used as the 1st organic solvent or 2nd organic solvent.

[0087] As an example of such an organic solvent, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Hydrocarbons, such as ketones, such as an acetone, toluene, benzene, a xylene, and normal hexane Alcohols, such as a methanol, ethanol, isopropanol, a butanol, and amyl alcohol, Ester, such as ethyl acetate, butyl acetate, and isobutyl acetate, diisopropyl keton, Ethyl Cellosolve, butyl Cellosolve, Cellosolve acetate, methyl Cellosolve acetate, Butyl carbitol, a cyclohexanol, pine oil, a dihydroterpineol, Chlorinated hydrocarbons, such as ketones, such as an isophorone, a terpeneol, the SHIPRO pyrene glycol, and dimethyl phthalate, ester, hydrocarbons, alcohols, and a methylene chloride, and such mixture are mentioned.

[0088] The organic solvent with which the relative vapor rate in 20 degrees C becomes 150 or more still more preferably 100 or more as the 1st organic solvent is chosen more preferably. It is for finishing promptly clearance of the 1st organic solvent in a clearance process. In addition, with a relative vapor rate, it is a relative vapor rate when setting the vapor rate of acetic-acid normal butyl (126.5 degrees C of boiling points) to 100.

[0089] as 100 or more organic solvents, a methyl ethyl ketone (relative vapor rate 465), methyl isobutyl ketone (said -- 145), an acetone (said -- 720), toluene (said -- 195), benzene (said -- 500), a methanol (said -- 370), ethanol (said -- 203), isopropanol (said -- 205), ethyl acetate (said -- 525), isobutyl acetate (said -- 152), butyl acetate (said -- 100), and such mixture are mentioned for the relative vapor rate suitable for the 1st organic solvent, for example.

[0090] On the other hand, the organic solvent with which the relative vapor rate in 20 degrees C becomes 50 or less as the 2nd organic solvent is chosen more preferably. It is for making screen-stencil nature good.

[0091] The relative vapor rate suitable for the 2nd organic solvent as 50 or less organic solvent for example, diisopropyl keton (relative vapor rate 49) and methyl Cellosolve acetate (said -- 40) -- Cellosolve acetate (said -- 24), butyl Cellosolve (said -- 10), and a cyclohexanol (said -- 10 or less) -- Pine oil (said 10 less or equals), a dihydroterpineol (said 10 less or equals), An isophorone (said 10 less or equals), a terpeneol (said 10 less or equals), the SHIPRO pyrene glycol (said 10 less or equals), dimethyl phthalate (said 10 less or equals), butyl carbitols (said 40 less or equals), and such mixture are mentioned.

[0092] In addition, it is [ each selection of the 1st and 2nd organic solvents ] easier it to be also possible for in choosing the 1st and 2nd organic solvents, respectively, for it not to be based on a relative vapor rate as mentioned above, but to be based on the boiling point, and to be rather based on the boiling point. If the combination to which the former boiling point becomes lower than the latter boiling point as the 1st and 2nd organic solvents is chosen when based on the boiling point, in most, combination to which the former relative vapor rate becomes larger than the latter relative vapor rate can be selected.

[0093] Although mentioned as an example of the organic solvent mentioned above, if each boiling point is shown in a parenthesis about some A methyl ethyl ketone (79.6 degrees C), methyl isobutyl ketone (118.0 degrees C), An acetone (56.1 degrees C), toluene (111.0 degrees C), benzene (79.6 degrees C), A methanol

(64.5 degrees C), ethanol (78.5 degrees C), isopropanol (82.5 degrees C), Ethyl acetate (77.1 degrees C), isobutyl acetate (118.3 degrees C), diisopropyl keton (143.5 degrees C), Methyl Cellosolve acetate (143 degrees C), Cellosolve acetate (156.2 degrees C), Butyl Cellosolve (170.6 degrees C), a cyclohexanol (160 degrees C), Although it becomes pine oil (195-225 degrees C), a dihydroterpineol (210 degrees C), an isophorone (215.2 degrees C), a terpineol (219.0 degrees C), the SHIPRO pyrene glycol (231.8 degrees C), and dimethyl phthalate (282.4 degrees C) What is necessary is just to choose the 1st and 2nd organic solvents based on such the boiling point, respectively.

[0094] When choosing the combination of the 1st and 2nd organic solvents according to the difference of the boiling point which was mentioned above, as for the difference of the boiling point of the 1st organic solvent, and the boiling point of the 2nd organic solvent, it is desirable that it is 50 degrees C or more. In a clearance process, it is for making easier alternative clearance of only the 1st organic solvent by heat-treatment.

[0095] When screen-stencil nature is taken into consideration about the 2nd organic solvent of the high-boiling point mentioned above, it is desirable to have the boiling point 150 degrees C or more, and it is more desirable to have the boiling point which is about 200-250 degrees C. When it is easy to dry a ceramic paste, therefore it is easy to produce the blinding of the mesh of a printing pattern at less than 150 degrees C and it exceeds another side and 250 degrees C, it is for being hard to dry a printing paint film, therefore carrying out a long duration important point to desiccation.

[0096] Moreover, as for the ceramic powder contained in a ceramic paste, it is desirable that they are the ceramic powder contained in the ceramic slurry used in order to fabricate the ceramic green sheet 2, and the thing which has the same presentation substantially. It is for making a degree of sintering in agreement between the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, and the ceramic green sheet 2.

[0097] In addition, I hear that it is the same that a principal component has the same presentation substantially [ a \*\*\*\* ], and it is. For example, even if accessory constituents, such as a minute amount addition metallic oxide and glass, differ, it can be said that it has the same presentation substantially. Moreover, the ceramic powder contained in the ceramic paste for the ceramic Green layer 5 for level difference absorption if the ceramic powder contained in the ceramic green sheet 2 is the thing of the range which satisfies X7R property specified by the B weighting specified by JIS about the temperature characteristic of electrostatic capacity and EIA standard also has a the same principal component, and the accessory constituent may be different as long as it satisfies B weighting and X7R property.

[0098] Drawing 4 is the perspective view disassembling and showing the element which constitutes the raw layered product 13 prepared in order to obtain the layered product chip 12 with which the laminating inductor 11 which is for explaining the manufacture approach of the laminating inductor as other operation gestalten of this invention, and showed the appearance to drawing 5 with the perspective view, and which was manufactured by this manufacture approach is equipped.

[0099] It has 18 and 19 and the raw layered product 13 is obtained two or more ceramic green sheets 14, 15, 16, and 17, --, by carrying out the laminating of these ceramic green sheets 14-19.

[0100] The ceramic green sheets 14-19 fabricate the ceramic slurry containing magnetic-substance ceramic powder with a doctor blade method etc., and are obtained by drying. Each thickness of the ceramic green sheets 14-19 is set to 10-30 micrometers after desiccation.

[0101] the coil prolonged in a coiled form so that it may explain to the ceramic green sheets 15-18 located in the medium among the ceramic green sheets 14-19 in a detail below -- a conductor -- the film and the ceramic Green layer for level difference absorption are formed.

[0102] first -- the ceramic green sheet 15 top -- a coil -- a conductor -- the film 20 is formed. a coil -- a conductor -- the film 20 is formed so that the 1st edge may reach even the edge of the ceramic green sheet 15. a coil -- a conductor -- the 2nd edge of the film 20 -- a beer hall -- a conductor 21 is formed.

[0103] such a coil -- a conductor -- the film 20 and a beer hall -- the ceramic green sheet 15 in order to form a conductor 21 -- a beer hall -- the coil after forming the breakthrough for a conductor 21 by approaches, such as laser or punching, -- a conductor -- the film 20 and a beer hall -- screen-stencil etc. gives the conductive paste used as a conductor 21, and drying is performed.

[0104] moreover, the coil mentioned above -- a conductor -- the level difference by the thickness of the film 20 is lost substantially -- as -- the principal plane top of the ceramic green sheet 15 -- it is -- a coil -- a conductor -- the ceramic Green layer 22 for level difference absorption is formed in the field in which the film 20 is not

formed. The ceramic Green layer 22 for level difference absorption gives the ceramic paste containing the magnetic-substance ceramic powder which was mentioned above and which serves as the description in this invention by screen-stencil etc., and is formed by drying.

[0105] next, the approach mentioned above on the ceramic green sheet 16 and the same approach -- a coil -- a conductor -- the film 23 and a beer hall -- a conductor 24 and the ceramic Green layer 25 for level difference absorption are formed. a coil -- a conductor -- the beer hall which mentioned the 1st edge of the film 23 above -- a conductor 21 -- minding -- a coil -- a conductor -- it connects with the 2nd edge of the film 20. a beer hall -- a conductor 24 -- a coil -- a conductor -- it is formed in the 2nd edge of the film 23.

[0106] next -- the ceramic green sheet 17 top -- the same -- a coil -- a conductor -- the film 26 and a beer hall -- a conductor 27 and the ceramic Green layer 28 for level difference absorption are formed. a coil -- a conductor -- the beer hall which mentioned the 1st edge of the film 26 above -- a conductor 24 -- minding -- a coil -- a conductor -- it connects with the 2nd edge of the film 23. a beer hall -- a conductor 27 -- a coil -- a conductor -- it is formed in the 2nd edge of the film 26.

[0107] The laminating of the ceramic green sheets 16 and 17 mentioned above is repeated two or more times if needed.

[0108] next -- the ceramic green sheet 18 top -- a coil -- a conductor -- the film 29 and the ceramic Green layer 30 for level difference absorption are formed. a coil -- a conductor -- the beer hall which mentioned the 1st edge of the film 29 above -- a conductor 27 -- minding -- a coil -- a conductor -- it connects with the 2nd edge of the film 26. a coil -- a conductor -- the film 29 is formed so that the 2nd edge may reach even the edge of the ceramic green sheet 18.

[0109] in addition, the coil mentioned above -- a conductor -- each thickness of film 20, 23, 26, and 29 is set to about 30 micrometers after desiccation.

[0110] two or more coils prolonged in an each coiled form in the raw layered product 13 obtained by carrying out the laminating of two or more composite structures which contain such ceramic green sheets 14-19, respectively -- a conductor -- film 20, 23, 26, and 29 -- a beer hall -- sequential connection is made through conductors 21, 24, and 27 -- as a whole -- the coil of two or more turns -- a conductor is formed.

[0111] By calcinating the raw layered product 13, the layered product chip 12 for the laminating inductor 11 shown in drawing 5 is obtained. In addition, although the raw layered product 13 is illustrated as a thing for obtaining one layered product chip 12 by drawing 4, it is produced as a thing for obtaining two or more layered product chips, and you may make it take out two or more layered product chips by cutting this.

[0112] subsequently, the coil mentioned above in each edge as for which the layered product chip 12 carries out phase opposite as shown in drawing 5 -- a conductor -- the 1st edge of the film 20, and a coil -- a conductor -- the external electrodes 30 and 31 are formed and the laminating inductor 11 is completed by it so that it may connect with the 2nd edge of the film 29, respectively.

[0113] In the laminating inductor 11 explained with reference to the stacked type ceramic condenser explained with reference to drawing 1 thru/or drawing 3 or drawing 4, and drawing 5 As ceramic powder contained in the ceramic green sheet 2, 14-19, the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, or 22, 25, 28 and 30 Typically, non-oxide system ceramic powder, such as oxide system ceramic powder, such as an alumina, a zirconia, a magnesia, titanium oxide, barium titanate, titanate-acid lead zirconate, and ferrite-manganese, silicon carbide, silicon nitride, and sialon, is mentioned. As a powder particle size, an average of 5 micrometers or less of things of a 1-micrometer globular form or the letter of grinding are used more preferably.

[0114] Moreover, when the content of the alkali-metal oxide contained as an impurity uses 0.1 or less % of the weight of barium titanate as ceramic powder, the following metallic oxides and a glass component may be made to contain as a minor constituent to this ceramic powder.

[0115] As a metallic oxide, there is an oxidization terbium, an oxidization dysprosium, an oxidization holmium, an oxidization erbium, an oxidization ytterbium, manganese oxide, cobalt oxide, nickel oxide, or a magnesium oxide.

[0116] As a glass component, moreover,  $\text{Li}_2\text{-(SiTi) O}_2\text{-MO}$  (-- however, MO -- aluminum  $2\text{O}_3$  or  $\text{ZrO}_2$ ) --  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$  (-- however, MO --  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ , or  $\text{MnO}$ ) --  $\text{Li}_2\text{ O-B}_2\text{ O}_3\text{-(SiTi) O}_2\text{+MO}$  (however, MO aluminum  $2\text{O}_3$  or  $\text{ZrO}_2$ ),  $\text{B}_2\text{ O}_3\text{-aluminum}_2\text{ O}_3\text{-MO}$  (however, MO  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ , or  $\text{MgO}$ ), or  $\text{SiO}_2$  etc. -- it is.

[0117] moreover, the laminating inductor 11 explained with reference to the stacked type ceramic condenser

explained with reference to drawing 1 thru/or drawing 3 or drawing 4 , and drawing 5 -- setting -- an internal electrode 1 or a coil -- a conductor -- film 20, 23, 26, and 29 and a beer hall -- as a conductive paste for conductors 21 and 24 and formation of 27 used, the following can be used, for example.

[0118] As a conductive paste used in a stacked type ceramic condenser 0.02 micrometers - 3 micrometers of mean particle diameter are 0.05-0.5 micrometers preferably. Conductive powder, nickel metal powder, or copper metal powder etc. with which Ag/Pd consists of 60 % of the weight / 40 % of the weight - 10 % of the weight / 90% of the weight of an alloy is included. This powder The 100 weight sections, An organic binder 2 - 20 weight section (preferably 5 - 10 weight section) and Ag as a sintering inhibitor, Metal resinate, such as Au, Pt, Ti, Si, nickel, or Cu, by metal conversion The about 0.1 to 3 weight section (preferably 0.5 - 1 weight section), After kneading the about 35 weight section for an organic solvent with 3 rolls, the conductive paste obtained by adding the same or another organic solvent further, and performing viscosity control can be used.

[0119] As a conductive paste used in the laminating inductor 11 This powder receives the 100 weight sections including the conductive powder with which Ag/Pd consists of 80 % of the weight / 20 % of the weight - 100 % of the weight / 0% of the weight of an alloy, or Ag. After kneading the same organic binder as a case, sintering inhibitor, and organic solvent of the conductive paste for the stacked type ceramic condenser mentioned above with 3 rolls by the same ratio, The conductive paste obtained by adding the same or another organic solvent further, and performing viscosity control can be used.

[0120] Below, this invention is more concretely explained based on the example of an experiment.

[0121]

[The example 1 of an experiment] About a stacked type ceramic condenser, the example 1 of an experiment is carried out in order to check the effectiveness at the time of using what mixed two kinds of organic binders physically as an organic binder in manufacture of the ceramic paste for the ceramic Green layer for level difference absorption like the mixture of a polyvinyl butyral and cellulose ester, mixture with polyacrylic ester and cellulose ester, the mixture of a polyvinyl butyral and polyvinyl acetate, or the mixture of a polyvinyl butyral and polyacrylic ester.

[0122] 1. Dehydration desiccation was carried out after carrying out weighing capacity of preparation \*\*\*\*, the barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ ), and titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) of ceramic powder so that it may become the mole ratio of 1:1, and carrying out wet blending using a ball mill. Subsequently, after carrying out temporary quenching at the temperature of 1000 degrees C for 2 hours, dielectric ceramic powder was obtained by grinding.

[0123] 2. With the ceramic powder 100 weight section prepared for preparation of a ceramic slurry, and the production place of a ceramic green sheet, and the polyvinyl-butyral (inside polymerization article) 7 weight section, the DOP(dioctyl phthalate) 3 weight section, the methyl-ethyl-ketone 30 weight section, the ethanol 20 weight section, and the toluene 20 weight section were supplied to the ball mill with the ball 600 weight section made from a zirconia with a diameter of 1mm, wet blending was performed as a plasticizer, for 20 hours, and the ceramic slurry was obtained.

[0124] And to this ceramic slurry, the doctor blade method was applied and the ceramic green sheet with a thickness of 3 micrometers (the thickness after baking is 2 micrometers) was fabricated. Desiccation is 80 degrees C and was performed for 5 minutes.

[0125] 3. After kneading the metal powder 100 weight section of preparation Ag/Pd=30/70 of a conductive paste, the ethyl cellulose 4 weight section, the alkyd-resin 2 weight section, the Ag metal resinate 3 weight section (17.5 weight sections as Ag), and the butyl carbitol acetate 35 weight section with 3 rolls, the terpeneol 35 weight section was added and viscosity control was performed.

[0126] 4. the preparation (1) examples 1-19 of the ceramic paste for the ceramic Green layer for level difference absorption -- the dielectric ceramic powder 100 weight section prepared previously, the methyl-ethyl-ketone (relative vapor rate 465) 70 weight section, and the ball 600 weight section made from a zirconia with a diameter of 1mm were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours. Next, ceramic slurry mixture was obtained by adding the terpeneol (ten or less relative vapor rate) 40 weight section of 220 degrees C of boiling points, and the organic binder 10 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.

[0127] As an above-mentioned organic binder, a polyvinyl butyral, cellulose ester, polyacrylic ester, and polyvinyl acetate were prepared, respectively. And while a butyral radical was 70-mol % and an acetyl group was five-mol % as a polyvinyl butyral, more specifically, the thing of the molecular weight 50000 which uses



isobutyl methacrylate as a principal component as polyacrylic ester using a polymerization article, using ethyl cellulose (49% of ethoxyl content) as cellulose ester was used.

[0128] As shown in a table 1, in examples 1-19, two kinds of binders mixed with the mixed ratio (% of the weight) shown in this table 1 were used.

[0129] Subsequently, by being [ 60-degree C ] under hot bath, and carrying out vacuum distillation of the above-mentioned ceramic slurry mixture by the evaporator for 2 hours, the methyl ethyl ketone was removed thoroughly and the ceramic paste was obtained.

[0130] (2) As it was indicated in a table 1 as the dielectric ceramic powder 100 weight section prepared for the example of comparison 1 point, and the terpeneol 40 weight section of 220 degrees C of boiling points, after mixing only the cellulose ester (ethyl cellulose resin) 5 weight section with an automatic mortar, it kneaded well with 3 rolls as an organic binder, and the ceramic paste was obtained.

[0131] (3) the examples 2-5 of a comparison -- the dielectric ceramic powder 100 weight section prepared previously, the methyl-ethyl-ketone 70 weight section, and the ball 600 weight section made from a zirconia with a diameter of 1mm were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours. Next, ceramic slurry mixture was obtained by adding the terpeneol (ten or less relative vapor rate) 40 weight section of 220 degrees C of boiling points, and the organic binder 10 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.

[0132] In the examples 2-5 of these comparisons, as an organic binder, as shown in a table 1, one kind of organic binder was used independently respectively.

[0133] Subsequently, by being [ 60-degree C ] under hot bath, and carrying out vacuum distillation of the above-mentioned ceramic slurry mixture by the evaporator for 2 hours, the methyl ethyl ketone was removed thoroughly and the ceramic paste was obtained.

[0134] 5. In order to form an internal electrode on the principal plane of the ceramic green sheet prepared for the production place of a stacked type ceramic condenser, the conductive paste was screen-stenciled and it dried for 10 minutes at 80 degrees C. In addition, the dimension, configuration, and location of an internal electrode were set up so that the layered product chip obtained at a next process might be suited. Next, in order to form the ceramic Green layer for level difference absorption on the principal plane of a ceramic green sheet, each ceramic paste concerning examples 1-19 and the examples 1-5 of a comparison was screen-stenciled, and it dried for 10 minutes at 80 degrees C. It was made for each thickness of an internal electrode and the ceramic Green layer for level difference absorption to be set to 1 micrometer (for the thickness after baking to be 0.5 micrometers) after desiccation.

[0135] Next, it puts so that the ceramic green sheet of 200 sheets which forms the internal electrode and the ceramic Green layer for level difference absorption as mentioned above may be put with the ceramic green sheet of several ten sheets with which it is not given to the internal electrode etc., and a raw layered product is produced, and it is this layered product 1000kg/cm at 80 degrees C 2 The heat press was carried out on application-of-pressure conditions.

[0136] Next, two or more layered product chips were obtained by cutting an above-mentioned raw layered product with a cutting cutting edge so that it might become a dimension with a die-length [ of 3.2mm ] x width-of-face [ of 1.6mm ] x thickness of 1.6mm after baking.

[0137] Next, two or more above-mentioned layered product chips were aligned on the setter for baking to whom the low volume spray of the zirconia powder was carried out, temperature up was carried out over 24 hours from a room temperature to 250 degrees C, and the organic binder was removed. Next, the layered product chip was thrown into the firing furnace, and it calcinated by the profile of about 20 hours at a maximum of 1300 degrees C.

[0138] Next, after throwing the obtained sintered compact chip into a barrel and giving end-face polish, the external electrode was prepared in the both ends of a sintered compact, and the stacked type ceramic condenser used as a sample was completed.

[0139] 6. Various properties were evaluated about the ceramic paste and stacked type ceramic condenser concerning the examples 1-19 and the examples 1-5 of a comparison of a property which carried out assessment \*\*\*\*. The result is shown in a table 1.

[0140]

[A table 1]



有機バインダ(重量%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリビニルブチレール	95	90	50	10	5	—	—
セルロースエステル	5	10	50	90	95	95	90
ポリアクリル酸エステル	—	—	—	—	—	5	10
ポリ酢酸ビニル	—	—	—	—	—	—	—
分散度	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	-0.2
印刷厚み(μm)	3	2	2	2	3	2	3
Ra(μm)	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
スクリーン印刷性	△	○	○	○	○	○	○
シート密着性	○	○	○	○	△	△	○
構造欠陥不良率(%)	3	1	1	1	2	2	1
有機バインダ(重量%)	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
ポリビニルブチレール	—	—	—	5	10	50	90
セルロースエステル	5	10	5	—	—	—	—
ポリアクリル酸エステル	50	90	95	—	—	—	—
ポリ酢酸ビニル	—	—	—	95	90	50	10
分散度	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2
印刷厚み(μm)	3	2	3	3	3	3	3
Ra(μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
スクリーン印刷性	○	○	△	△	○	○	○
シート密着性	○	○	○	○	○	○	○
構造欠陥不良率(%)	1	1	3	3	1	1	1
有機バインダ(重量%)	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19		
ポリビニルブチレール	95	90	50	10	5		
セルロースエステル	—	—	—	—	—		
ポリアクリル酸エステル	5	10	50	90	95		
ポリ酢酸ビニル	—	—	—	—	—		
分散度	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2		
印刷厚み(μm)	3	2	3	3	3		
Ra(μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
スクリーン印刷性	△	○	○	○	△		
シート密着性	○	○	○	○	○		
構造欠陥不良率(%)	3	1	1	1	3		
有機バインダ(重量%)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5		
ポリビニルブチレール	—	100	—	—	—		
セルロースエステル	100	—	100	—	—		
ポリアクリル酸エステル	—	—	—	100	—		
ポリ酢酸ビニル	—	—	—	—	100		
分散度	0	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2		
印刷厚み(μm)	3	2	2	2	2		
Ra(μm)	1.5	0.3	0.3	0.3	0.3		
スクリーン印刷性	○	△	○	△	△		
シート密着性	×	○	×	○	○		
構造欠陥不良率(%)	80	3	1	2	3		

[0141] Characterization in a table 1 was performed as follows.

[0142] "Degree of dispersion": The particle size distribution of ceramic powder were measured using the optical diffraction type particle-size-distribution measuring device, and were computed from the acquired particle size distribution. That is, the ceramic powder prepared previously was underwater distributed using the ultrasonic homogenizer, the supersonic wave was impressed till the place where a grain size does not become small any more, the grain size of D90 at that time was recorded, and this was made into the marginal grain size. On the other hand, the ceramic paste was diluted in ethanol, the grain size of D90 of particle size distribution was recorded, and this was made into the grain size of a paste. And degree of dispersion = (the grain size / marginal grain size of a paste) degree of dispersion was computed based on the formula of -1. This degree of dispersion shows that dispersibility is so good that a value is close to 0 if a numeric value is +, and shows that dispersibility is so good that an absolute value is large if a numeric value is -.

[0143] using the screen made from stainless steel with a thickness of 50 micrometers by 400 meshes on a "printing thickness": 96% alumina substrate, printing by the emulsion thickness of 20 micrometers, and drying for 10 minutes at 80 degrees C -- the printing paint film for assessment -- forming -- the thickness -- a ratio -- it asked from the measurement result by the laser surface roughness meter of a contact process.

[0144] "Ra(surface roughness)": -- the value which formed the same printing paint film for assessment as the case of the above "printing thickness", and equalized the absolute value of the deflection of the center line and roughness curve which equalized the surface roughness Ra, i.e., a wave, -- a ratio -- it asked from the measurement result by the laser surface roughness meter of a contact process.

[0145] "Screen-stencil nature": The exfoliation from a screen advanced good at the time of screen-stencil, and \*\* showed the case where there was a problem a little by x and continuation printing about the case where O and continuation printing are impossible, in the case where it is completely satisfactory in continuation printing, respectively.

[0146] "sheet adhesion": -- while accumulating the sheets which consist of a ceramic paste concerning a sample and heating at 80 degrees C -- a maximum of 1000 kg/cm<sup>2</sup> up to -- when it pressurized, it investigated by what pressure it would reach. 300 kg/cm<sup>2</sup> It is the case of the following O and 300 kg/cm<sup>2</sup> It is 700 kg/cm<sup>2</sup> above. It is the case of the following \*\* and 700 kg/cm<sup>2</sup> x showed the above case.

[0147] "Structure defective percent defective": When abnormalities were seen by the visual inspection of the sintered compact chip for the obtained stacked type ceramic condenser, and inspection by the ultrasonic microscope, the internal structure defect was checked by polish and (number of sintered compact chips with structure defect)/(total of a sintered compact chip) was made into the structure defective percent defective.

[0148] As shown in a table 1, examples 1-19 show the outstanding property as compared with the examples 1-5 of a comparison.

[0149] if it compares among examples 1-19 -- the mixing ratio of two kinds of binders -- the examples 2-4 in within the limits whose rates are 10/90 % of the weight -90 / 10 % of the weight, 7-9, 12-14, and 16-18 -- this mixing ratio -- the property from which it separates from the range of a rate and which was more excellent compared with examples 1, 5, 6, 10, 11, 15, and 19 is shown.

[0150] In addition, the examples 2-5 of a comparison show the property which was more excellent as compared with the example 1 of a comparison. However, the example 2 of a comparison containing PORIBU nil butyral, the examples 1-3 which contain PORIBU nil butyral as a principal component (50 % of the weight or more), and the comparison with 13-17, The comparison with the example 3 of a comparison containing cellulose ester, and the examples 3-8 which contain cellulose ester as a principal component (50 % of the weight or more), The example 3 of a comparison containing acrylic ester, the examples 8-10 which contain acrylic ester as a principal component (50 % of the weight or more), and the comparison with 17-19, And it sets to the comparison with the example 5 of a comparison containing polyvinyl acetate, and the examples 11-13 which contain polyvinyl acetate as a principal component (50 % of the weight or more). In the point of either dispersibility, printing thickness, surface roughness, screen-stencil nature, sheet adhesion and a structure defective percent defective, the examples 2-5 of a comparison have the room of an improvement compared with examples 1-19 especially examples 2-4, 7-9, 12-14, and 16-18.

[0151]

[The example 2 of an experiment] In manufacture of the ceramic paste for the ceramic Green layer for level difference absorption, the example 2 of an experiment is carried out in order to check effectiveness when the copolymer which uses acrylic-acid alkyl ester and/or alkyl methacrylate ester as a principal component uses as an organic binder.

[0152] The same process as the example 1 of an experiment which mentioned above "preparation [ 4. ] of ceramic paste for ceramic Green layer for level difference absorption" process in the example 1 of an experiment except for having carried out as follows was carried out, and the stacked type ceramic condenser was produced.

[0153] (1) examples 20-25 -- after mixing the dielectric ceramic powder 100 weight section prepared previously, the terpeneol 40 weight section of 220 degrees C of boiling points, and the organic binder 5 weight section with an automatic mortar, it kneaded well with 3 rolls and the ceramic paste was obtained.

[0154] As an organic binder mentioned above, the reactant monomer containing a carboxylic-acid radical, the alkylene oxide radical (RO) n, a hydroxyl group, a glycidyl group, the amino group, or an amide group used what is contained as a copolymerization component, using an acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester monomer as a principal component.

[0155] more specifically, it is shown in a table 2 -- as -- any of examples 20-25 -- also setting -- as an acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester monomer -- isobutyl methacrylate -- using -- this -- 90-mol % -- it was made to contain and a different reactant monomer as shown in a table 2 in each of examples 20-25 -- ten-mol % -- it was made to contain

[0156] When an above-mentioned reactant monomer is explained to a detail, as shown in a table 2, in the example 20 An acrylic acid is used as a carboxylic-acid content monomer. In the example 21 Ethyleneoxide

methacrylate is used as acrylic-acid (methacrylic acid) acrylate which has an alkylene oxide radical. In the example 22 2-hydroxyethyl methacrylate is used as acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester which has a hydroxyl group. In the example 23 Glycidyl methacrylate is used as acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester which has a glycidyl group. In the example 24 In the example 25, N-methylol acrylamide was used as acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester which has an amide group, using dimethylaminoethyl methacrylate as acrylic-acid (methacrylic acid) alkyl ester which has an amino group.

[0157] (2) examples 26-31 -- the dielectric ceramic powder 100 weight section prepared previously, the methyl-ethyl-ketone 70 weight section, and the ball 600 weight section made from a zirconia with a diameter of 1mm were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours. Next, ceramic slurry mixture was obtained by adding the terpeneol 40 weight section of 220 degrees C of boiling points, and the organic binder 10 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.

[0158] The thing same as an above-mentioned organic binder, as shown in a table 2 as the example 20 mentioned above in the example 26, The same thing as the example 21 mentioned above in the example 27, and the example 22 mentioned above in the same thing and the example 28, The same thing as the example 23 mentioned above in the example 29, the example 24 mentioned above in the same thing and the example 30, and the example 25 mentioned above in the same thing and the example 31 was used, respectively.

[0159] Subsequently, by being [ 60-degree C ] under hot bath, and carrying out vacuum distillation of the above-mentioned ceramic slurry mixture by the evaporator for 2 hours, the methyl ethyl ketone was removed thoroughly and the ceramic paste was obtained.

[0160] About the ceramic paste and stacked type ceramic condenser concerning the examples 20-25 mentioned above, and 26-31, the result of having evaluated various properties is shown in a table 2.

[0161]

[A table 2]

有機バインダ(モル%)	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
イソブチルメタクリレート	90	90	90	90	90	90
アクリル酸	10	—	—	—	—	—
エチレンオキシドメタクリレート	—	10	—	—	—	—
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	10	—	—	—
グリジメチルメタクリレート	—	—	—	10	—	—
ジメチルアミノエチルメタクリレート	—	—	—	—	10	—
N-メチロールアクリルアミド	—	—	—	—	—	10
分散度	0	0	0	0.1	0.1	0.1
印刷厚み(μm)	2	2	3	3	3	3
Ra(μm)	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	1.5
スクリーン印刷性	○	○	○	○	○	○
シート密着性	○	○	○	○	○	○
構造欠陥不良率(%)	30	30	30	35	35	35
有機バインダ(モル%)	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
イソブチルメタクリレート	90	90	90	90	90	90
アクリル酸	10	—	—	—	—	—
エチレンオキシドメタクリレート	—	10	—	—	—	—
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	10	—	—	—
グリジメチルメタクリレート	—	—	—	10	—	—
ジメチルアミノエチルメタクリレート	—	—	—	—	10	—
N-メチロールアクリルアミド	—	—	—	—	—	10
分散度	-0.3	-0.3	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2
印刷厚み(μm)	2	2	3	3	3	3
Ra(μm)	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
スクリーン印刷性	○	○	○	○	○	○
シート密着性	○	○	○	○	○	○
構造欠陥不良率(%)	1	1	1	2	2	2

[0162] The characterization approach in a table 2 is the same as that of the case of a table 1.

[0163] If a table 2 is referred to, it turns out that examples 20-31 show the outstanding property as compared with the example 1 of a comparison in the table 1 mentioned above.

[0164] Moreover, if it compares among examples 20-31, the direction of examples 26-31 shows the more excellent property in respect of dispersibility, surface roughness, and a structure defective percent defective compared with examples 20-25. This is because primary distribution processes and secondary distribution processes were carried out and the organic binder was added in secondary distribution processes in order to obtain a ceramic paste.

[0165] Although the above example of an experiment was a thing when dielectric ceramic powder is used as ceramic powder contained in the ceramic paste concerning this invention, even if it is not influenced by the electrical characteristics of the ceramic powder used and for example, magnetic-substance ceramic powder, insulator ceramic powder, or piezo electric crystal ceramic powder is used [ therefore ] for it, it can obtain the ceramic paste which can expect the same effectiveness by this invention.

[0166]

[Effect of the Invention] According to this invention, as mentioned above, for a ceramic paste The mixture of a polyvinyl butyral and cellulose ester, mixture with polyacrylic ester and cellulose ester, The mixture of a polyvinyl butyral and polyvinyl acetate, Or the thing which mixed two kinds of organic binders physically like the mixture of a polyvinyl butyral and polyacrylic ester, Or the copolymer which uses acrylic-acid alkyl ester and/or alkyl methacrylate ester as a principal component Since the dispersibility of the ceramic powder which is contained as an organic binder and contained in a ceramic paste should be excelled When it must have a high pattern precision and a very thin ceramic Green layer must be formed, such a ceramic paste can be used advantageously.

[0167] Therefore, according to this invention, it sets to laminating mold ceramic electronic parts. In order to form the ceramic Green layer for level difference absorption in the field in which it is on the principal plane of a ceramic green sheet, and the internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of the internal-circuitry element film may be lost substantially By using the above ceramic pastes, laminating mold ceramic electronic parts with high dependability without structure defects, such as a crack and delamination, are realizable.

[0168] Moreover, when a miniaturization and large-capacity-izing of a stacked type ceramic condenser can be advantageously attained when according to this invention it becomes possible to fully correspond to the demand of the miniaturization of laminating mold ceramic electronic parts, and lightweight-izing and this invention is applied to a stacked type ceramic condenser, and this invention is applied to a laminating inductor, miniaturization of a laminating inductor and high inductance-ization can be attained advantageously.

[0169] Primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture which contains ceramic powder and the 1st organic solvent at least in this invention in manufacturing a ceramic paste, Secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added the organic binder to the primary mixture which passed through primary distribution processes at least, By heat-treating secondary mixture after the process which includes the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than the 1st organic solvent in primary mixture and/or secondary mixture, and secondary distribution processes Since the clearance process which removes the 1st organic solvent selectively was carried out, the dispersibility of the ceramic powder contained in a ceramic paste should be excelled further.

[0170] Moreover, it sets to the manufacture approach of the laminating mold ceramic electronic parts concerning this invention. The ceramic slurry used in order to fabricate a ceramic green sheet If it is made for the ceramic powder contained in the ceramic paste for forming the ceramic Green layer for level difference absorption and the ceramic powder which has the same presentation substantially to be included The degree of sintering of a ceramic green sheet and the ceramic Green layer for level difference absorption can be made in agreement, and generating of the crack by the inequality of such a degree of sintering or delamination can be prevented.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

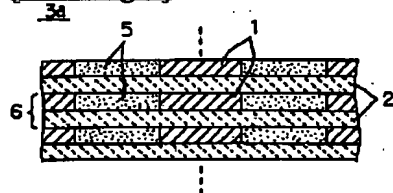
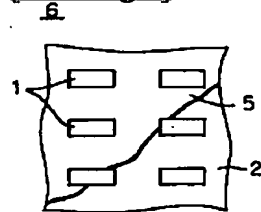
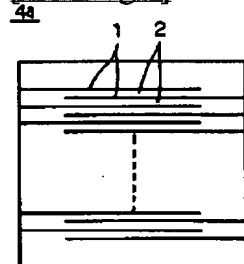
**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

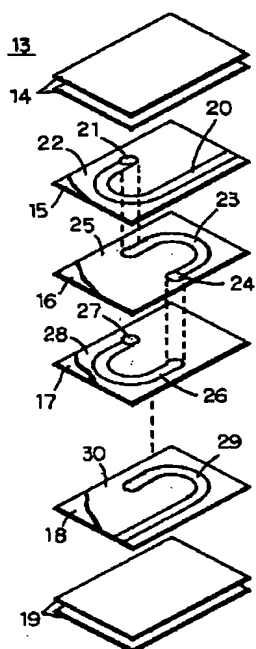
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

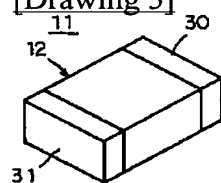
**DRAWINGS**

---

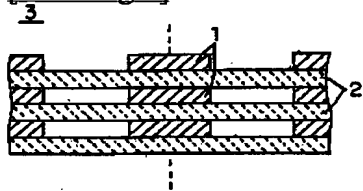
[Drawing 1][Drawing 2][Drawing 3][Drawing 4]



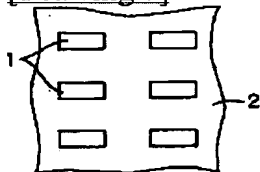
[Drawing 5]



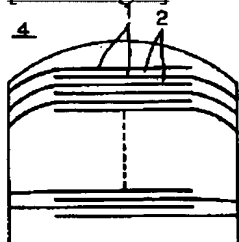
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-232617

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

B28B 11/00  
C04B 35/622  
C04B 35/00  
C04B 35/632  
H01F 17/00  
H01F 41/04  
H01G 4/12  
H01G 4/30

(21)Application number : 2000-319522

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.2000

(72)Inventor : MIYAZAKI MAKOTO  
TANAKA SATORU  
KIMURA KOJI  
KATO KOJI  
SUZUKI HIROSHI

(30)Priority

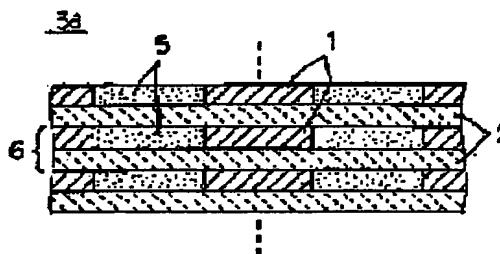
Priority number : 11352635 Priority date : 13.12.1999 Priority country : JP

(54) LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT, MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME,  
CERAMIC PASTE, AND MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic paste suitable for forming a thin ceramic green layer with a high pattern accuracy.

SOLUTION: In the ceramic paste containing a ceramic powder, an organic solvent and an organic binder, as the binder, a mixture of a polyvinylbutyral and a cellulose ester, a mixture of a polyacrylic ester or the like and a cellulose ester, a mixture of the polyvinylbutyral and a polyvinyl acetate or a mixture of the polyvinylbutyral and a polyacrylic ester or the like, or a copolymer containing an acrylate (methacrylate) alkyl ester as a main component is used. This ceramic paste is advantageously used to form the ceramic green layer 5 for absorbing a step on a main surface of ceramic green sheet 2 so as to substantially eliminate the step by the thickness of an internal electrode 1, for example, in a laminated ceramic capacitor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]



[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-232617

(P2001-232617A)

(43)公開日 平成13年8月28日(2001.8.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 2 8 B 11/00		H 0 1 F 17/00	D
C 0 4 B 35/622		41/04	C
35/00		H 0 1 G 4/12	3 4 6
35/632			3 5 5
H 0 1 F 17/00			3 6 4

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-319522(P2000-319522)

(22)出願日 平成12年10月19日(2000. 10. 19)

(31)優先権主張番号 特願平11-352635

(32)優先日 平成11年12月13日(1999. 12. 13)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 宮崎 信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72)発明者 田中 覚

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74)代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭

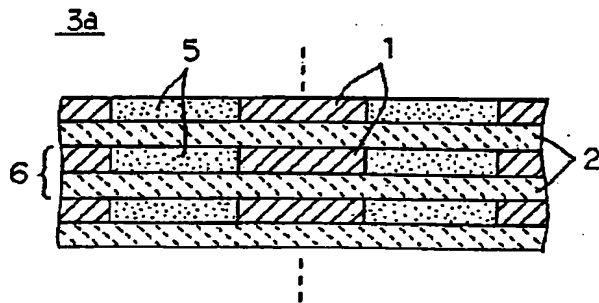
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型セラミック電子部品およびその製造方法ならびにセラミックペーストおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 極めて薄いセラミックグリーン層を高いパターン精度をもって形成するのに適したセラミックペーストを提供する。

【解決手段】 セラミック粉末、有機溶剤および有機バインダを含むセラミックペーストにおいて、有機バインダとして、ポリビニルブチラールとセルロースエステルとの混合物、ポリアクリル酸エステル類とセルロースエステルとの混合物、ポリビニルブチラールとポリ酢酸ビニルとの混合物、または、ポリビニルブチラールとポリアクリル酸エステル類との混合物、あるいは、アクリル酸(メタクリル酸)アルキルエステルを主成分とする共重合体を用いる。このセラミックペーストは、たとえば積層セラミックコンデンサにおける内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシート2の主面上に段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するために有利に用いられる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストをそれぞれ用意し、前記セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に前記導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、前記内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に前記セラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物を作製し、複数の前記複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体を作製し、

前記生の積層体を焼成する、各工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法であって、前記セラミックペーストは、セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、前記有機バインダとして、ポリビニルブチラールとセルロースエステルとの混合物が用いられる、積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項2】 セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストをそれぞれ用意し、前記セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に前記導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、前記内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に前記セラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物を作製し、複数の前記複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体を作製し、

前記生の積層体を焼成する、各工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法であって、前記セラミックペーストは、セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、前記有機バインダとして、ポリアクリル酸エステル類とセルロースエステルとの混合物が用いられる、積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項3】 セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストをそれぞれ用意し、前記セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に前記導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、前記内部回路要素膜の厚

みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に前記セラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物を作製し、複数の前記複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体を作製し、

前記生の積層体を焼成する、各工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法であって、前記セラミックペーストは、セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、前記有機バインダとして、ポリビニルブチラールとポリ酢酸ビニルとの混合物が用いられる、積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項4】 セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストをそれぞれ用意し、前記セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に前記導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、前記内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に前記セラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物を作製し、複数の前記複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体を作製し、

前記生の積層体を焼成する、各工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法であって、前記セラミックペーストは、セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、前記有機バインダとして、ポリビニルブチラールとポリアクリル酸エステル類との混合物が用いられる、積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項5】 セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストをそれぞれ用意し、前記セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に前記導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、前記内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に前記セラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物を作製し、複数の前記複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体を作製し、

前記生の積層体を焼成する、各工程を備える、積層型セ

ラミック電子部品の製造方法であって、

前記セラミックペーストは、セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、

前記有機バインダとして、アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体が用いられる、積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 6】 前記有機バインダとして、前記アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体に、カルボン酸基、アルキレンオキシド基（RO）<sub>n</sub>、水酸基、グリシジル基、アミノ基またはアミド基を含有する反応性モノマーが共重成分として含まれているものが用いられる、請求項 5 に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 7】 前記セラミックペーストを用意する工程は、

少なくともセラミック粉末と第 1 の有機溶剤とを含む 1 次混合物を分散処理する 1 次分散工程と、

前記 1 次分散工程を経た前記 1 次混合物に少なくとも前記有機バインダを加えた 2 次混合物を分散処理する 2 次分散工程と、

前記第 1 の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第 2 の有機溶剤を前記 1 次混合物および／または前記 2 次混合物に含ませる工程と、

前記 2 次分散工程の後、前記 2 次混合物を加熱処理することによって、前記第 1 の有機溶剤を選択的に除去する除去工程とを備える、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 8】 前記セラミックスラリーは、前記セラミックペーストに含まれる前記セラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含む、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 9】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 10】 前記内部回路要素膜は、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層セラミックコンデンサである、請求項 9 に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 11】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 12】 前記内部回路要素膜は、コイル状に延

びるコイル導体膜であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層インダクタである、請求項 11 に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部品。

【請求項 14】 セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、前記有機バインダは、ポリビニルブチラールとセルロースエステルとの混合物を含む、セラミックペースト。

【請求項 15】 セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、前記有機バインダは、ポリアクリル酸エステル類とセルロースエステルとの混合物を含む、セラミックペースト。

【請求項 16】 セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、前記有機バインダは、ポリビニルブチラールとポリ酢酸ビニルとの混合物を含む、セラミックペースト。

【請求項 17】 セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、前記有機バインダは、ポリビニルブチラールとポリアクリル酸エステル類との混合物を含む、セラミックペースト。

【請求項 18】 セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダとを含み、前記有機バインダは、アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体を含む、セラミックペースト。

【請求項 19】 前記有機バインダは、前記アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体に、カルボン酸基、アルキレンオキシド基（RO）<sub>n</sub>、水酸基、グリシジル基、アミノ基またはアミド基を含有する反応性モノマーが共重成分として含まれているものである、請求項 18 に記載のセラミックペースト。

【請求項 20】 請求項 14 ないし 19 のいずれかに記載のセラミックペーストの製造方法であって、少なくとも前記セラミック粉末と第 1 の有機溶剤とを含む 1 次混合物を分散処理する 1 次分散工程と、前記 1 次分散工程を経た前記 1 次混合物に少なくとも前記有機バインダを加えた 2 次混合物を分散処理する 2 次分散工程と、

前記第 1 の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第 2 の有機溶剤を前記 1 次混合物および／または前記 2 次混合物に含ませる工程と、

前記 2 次分散工程の後、前記 2 次混合物を加熱処理することによって、前記第 1 の有機溶剤を選択的に除去する除去工程を備える、セラミックペーストの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、積層型セラミッ

ク電子部品およびその製造方法ならびにセラミックペーストおよびその製造方法に関するもので、特に、セラミック層間に形成される内部回路要素膜の厚みに起因する段差を吸収するために内部回路要素膜パターンのネガティブパターンをもって形成された段差吸収用セラミック層を備える、積層型セラミック電子部品およびその製造方法、ならびに、段差吸収用セラミック層を形成するのに有利に用いられるセラミックペーストおよびその製造方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】たとえば積層セラミックコンデンサのような積層型セラミック電子部品を製造しようとするとき、複数のセラミックグリーンシートが用意され、これらセラミックグリーンシートが積み重ねられる。特定のセラミックグリーンシート上には、得ようとする積層型セラミック電子部品の機能に応じて、コンデンサ、抵抗、インダクタ、バリスタ、フィルタ等を構成するための導体膜、抵抗体膜のような内部回路要素膜が形成されている。

【0003】近年、移動体通信機器をはじめとする電子機器は、小型化かつ軽量化が進み、このような電子機器において、たとえば積層型セラミック電子部品が回路素子として用いられる場合、このような積層型セラミック電子部品に対しても、小型化および軽量化が強く要求されるようになってきている。たとえば、積層セラミックコンデンサの場合には、小型化かつ大容量化の要求が高まっている。

【0004】積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、典型的には、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および有機溶剤を混合してセラミックスラリーを作製し、このセラミックスラリーを、剥離剤としてのシリコン樹脂等によってコーティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体上で、ドクターブレード法等を適用して、たとえば厚さ数10 $\mu$ mのシート状となるように成形することによって、セラミックグリーンシートが作製され、次いで、このセラミックグリーンシートが乾燥される。

【0005】次に、上述したセラミックグリーンシートの主面上に、互いに間隔を隔てた複数のパターンをもって、導電性ペーストをスクリーン印刷によって付与し、これを乾燥することにより、内部回路要素膜としての内部電極がセラミックグリーンシート上に形成される。図7には、上述のように複数箇所に分布して内部電極1が形成されたセラミックグリーンシート2の一部が平面図で示されている。

【0006】次に、セラミックグリーンシート2が支持体から剥離され、適当な大きさに切断された後、図6に一部を示すように、所定の枚数だけ積み重ねられ、さらに、この積み重ねの上下に内部電極を形成していないセラミックグリーンシートが所定の枚数だけ積み重ねられ

ることによって、生の積層体3が作製される。

【0007】この生の積層体3は、積層方向にプレスされた後、図8に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4となるべき大きさに切断され、次いで、脱バインダ工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層セラミックコンデンサが完成される。

【0008】このような積層セラミックコンデンサにおいて、その小型化かつ大容量化に対する要求を満足させるためには、セラミックグリーンシート2および内部電極1の積層数の増大およびセラミックグリーンシート2の薄層化を図ることが必要となってくる。

【0009】しかしながら、上述のような多層化および薄層化が進めば進むほど、内部電極1の各厚みの累積の結果、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは、内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差がより顕著になり、たとえば、図8に示すように、得られた積層体チップ4の外観に関しては、その一方主面が凸状となるような変形が生じてしまう。

【0010】積層体チップ4において図8に示すような変形が生じていると、内部電極1が位置していない部分あるいは比較的小数の内部電極1しか積層方向に配列されていない部分においては、プレス工程の際に比較的大きな歪みをもたらされており、また、セラミックグリーンシート2間の密着性が劣っているため、焼成時に引き起こされる内部ストレスによって、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥が発生しやすい。

【0011】また、図8に示すような積層体チップ4の変形は、内部電極1を不所望に変形させる結果を招き、これによって、ショート不良が生じることがある。

【0012】このような不都合は、積層セラミックコンデンサの信頼性を低下させる原因となっている。

【0013】上述のような問題を解決するため、たとえば、図2に示すように、セラミックグリーンシート2上の内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成し、この段差吸収用セラミックグリーン層5によって、セラミックグリーンシート2上での内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすることが、たとえば、特開昭56-94719号公報、特開平3-74820号公報、特開平9-106925号公報等に記載されている。

【0014】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aを作製したとき、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、図3に示すように、得られた積層体チップ4aにおいて、図8に示すような不所望な変形が生じにくくなる。

【0015】その結果、前述したようなデラミネーションや微小クラック等の構造欠陥および内部電極1の変形によるショート不良といった問題を生じにくくすることができ、得られた積層セラミックコンデンサの信頼性を高めることができる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】上述した段差吸収用セラミックグリーン層5は、セラミックグリーンシート2の場合と同様の組成を有し、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および有機溶剤を含むセラミックペーストを付与することによって形成されるが、たとえば厚み2 $\mu\text{m}$ 以下といった内部電極1と同程度の厚みを有するように、段差吸収用セラミックグリーン層5を高精度に印刷等によって形成するためには、セラミックペースト中におけるセラミック粉末の分散性を優れたものとしなければならない。

【0017】これに関連して、たとえば特開平3-74820号公報では、セラミックペーストを得るため、3本ロールによる分散処理が開示されているが、このような単なる3本ロールによる分散処理では、上述したような優れた分散性を得ることが困難である。

【0018】他方、特開平9-106925号公報では、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリーを、誘電体セラミック粉末と有機バインダと低沸点の第1の有機溶剤とを混合することにより作製し、これをセラミックグリーンシート2の成形のために用いるとともに、このセラミックスラリーに対して、上述の第1の有機溶剤の沸点より高沸点の第2の有機溶剤を加えて混合した後、加熱し、低沸点の第1の有機溶剤を高沸点の第2の有機溶剤に置換することにより、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストを作製することが記載されている。

【0019】したがって、上述したようにして得られたセラミックペーストにおいては、少なくとも2回の混合工程が実施されるので、セラミック粉末の分散性はある程度改善されるが、これらの混合工程では、いずれも、有機バインダを含んだ状態で実施されるため、混合時のスラリーまたはペーストの粘度は高く、たとえばボールミルのようなメディアを使った分散処理機では、セラミック粉末の分散性を優れたものとするには限界がある。

【0020】このように、内部電極1の厚みと同等の厚みを有する段差吸収用セラミックグリーン層5といった極めて薄いセラミック層を形成するために用いるセラミックペーストとしては、そこに含まれるセラミック粉末に関して優れた分散性が要求され、このような優れた分散性に対する要求は、内部電極1の厚みが薄くなるほど厳しくなる。

【0021】また、段差吸収用セラミックグリーン層5におけるセラミック粉末の分散性が仮に悪い場合であっ

ても、その上に重ねられるセラミックグリーンシート2によって、分散性の悪さがある程度カバーできることもあるが、セラミックグリーンシート2の厚みが薄くなると、このようなセラミックグリーンシート2によって分散性をカバーする効果をほとんど期待することができない。

【0022】以上のことから、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化が進むほど、段差吸収用セラミックグリーン層5におけるセラミック粉末に関してより高い分散性が必要となってくる。

【0023】なお、混合工程におけるセラミック粉末の分散効率を高めるため、セラミックペーストの粘度を低くすることが考えられるが、このように粘度を低くするため、前述した低沸点の有機溶剤の添加量を増すと、分散処理後において、この低沸点の有機溶剤を除去するため、長時間必要とするという別の問題に遭遇する。

【0024】また、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成している、生の積層体3aを焼成することによって得られる積層セラミックコンデンサにあっては、生の積層体3aは、セラミックグリーンシート2と内部電極1と段差吸収用セラミックグリーン層5といった3種類の構成材料からなるものであるが、脱バインダ工程およびそれに続く焼成工程において、これら3種類の構成材料は各様に体積収縮を起こす。そのため、これら3種類の構成材料の物性の差による応力が生じ、これが構造欠陥を招く原因にもなる。

【0025】また、特開平9-106925号公報に記載の技術では、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するセラミックペーストに含まれる有機バインダは、セラミックグリーンシート2を形成するセラミックスラリーに含まれる有機バインダと同じであるため、同じ有機溶剤に溶解することになる。そのため、乾燥させた段差吸収用セラミックグリーン層5上にセラミックグリーンシート2を重ねると、一旦乾燥した段差吸収用セラミックグリーン層5に含まれる有機バインダが、セラミックグリーンシート2に含まれる有機溶剤によって溶解され、段差吸収用セラミックグリーン層5がこの有機溶剤によって侵されることがある。この点においても、特開平9-106925号公報に記載のセラミックペーストは、段差吸収用セラミックグリーン層5といった極めて薄いセラミック層を形成するために用いるセラミックペーストとしては、必ずしも適していない。

【0026】以上、積層セラミックコンデンサに関連して説明を行なったが、同様の問題は、積層セラミックコンデンサ以外のたとえば積層インダクタといった他の積層型セラミック電子部品においても遭遇する。

【0027】そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、積層型セラミック電子部品の製造方法およびこの製造方法によって得られた積層型セラミック電子部品を提供しようとすることである。

【0028】この発明の他の目的は、前述した段差吸収用セラミック層のように極めて薄いセラミックグリーン層を形成するのに適したセラミックペーストおよびその製造方法を提供しようとするものである。

【0029】

【課題を解決するための手段】この発明は、まず、積層型セラミック電子部品の製造方法に向けられる。この製造方法では、基本的に、次のような工程が実施される。

【0030】まず、セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0031】次に、セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらしように部分的に導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成されない領域にセラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物が作製される。

【0032】次に、これら複数の複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体が作製される。

【0033】そして、生の積層体が焼成される。

【0034】このような基本的工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法において、この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するための、セラミック粉末、有機溶剤および有機バインダを含む、セラミックペーストに含まれる有機バインダに特徴がある。

【0035】すなわち、有機バインダとして、ポリビニルブチラールとセルロースエステルとの混合物、ポリアクリル酸エステル類とセルロースエステルとの混合物、ポリビニルブチラールとポリ酢酸ビニルとの混合物、または、ポリビニルブチラールとポリアクリル酸エステル類との混合物というように、2種類の有機バインダを物理的に混合したもの、あるいは、アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体が用いられることを特徴としている。

【0036】有機バインダとして、上述したアクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体を用いる場合、これに、カルボン酸基、アルキレンオキサイド基 ( $\text{R-O}$ )<sub>n</sub>、水酸基、グリシジル基、アミノ基またはアミド基を含有する反応性モノマーが共重合成分として含まれているものを用いてもよい。

【0037】このような有機バインダを含むセラミックペーストを製造する場合、次のような工程を経て製造することが好ましい。

【0038】すなわち、少なくともセラミック粉末と第

1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程とが実施される。ここで、有機バインダは、2次分散工程の段階において加えられることに注目すべきである。また、上述の第1の有機溶剤以外に、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤が用いられ、この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加えられても、あるいは、1次分散工程の段階で加えられながら、さらに2次分散工程の段階で追加されてもよい。そして、最終的に、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤を選択的に除去する除去工程が実施される。

【0039】この発明において、セラミックグリーンシートを成形するために用いられるセラミックスラリーは、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むことが好ましい。

【0040】また、この発明の特定のな実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であるとき、積層セラミックコンデンサを製造することができる。

【0041】また、この発明の他の特定のな実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、コイル状に延びるコイル導体膜であるとき、積層インダクタを製造することができる。

【0042】この発明は、また、上述したような製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部品にも向けられる。

【0043】また、この発明は、上述したようなセラミックペーストおよびその製造方法にも向けられる。

【0044】

【発明の実施の形態】この発明の一実施形態の説明を、積層セラミックコンデンサの製造方法について行なう。この実施形態による積層セラミックコンデンサの製造方法は、前述した図1ないし図3を参照しながら説明することができる。

【0045】この実施形態を実施するにあたり、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリー、内部電極1のための導電性ペーストおよび段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0046】上述のセラミックスラリーは、誘電体セラ

ミック粉末、有機バインダ、可塑剤および比較的低沸点の有機溶剤を混合することによって作製される。このセラミックスラリーからセラミックグリーンシート2を得るため、剥離剤としてのシリコーン樹脂等によってコーティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体（図示せず。）上で、セラミックスラリーがドクターブレード法等によって成形され、次いで乾燥される。セラミックグリーンシート2の各厚みは、乾燥後において、たとえば数 $\mu\text{m}$ とされる。

【0047】上述のようなセラミックグリーンシート2の主面上には、複数箇所に分布するように、内部電極1が乾燥後においてたとえば約 $1\mu\text{m}$ の厚みをもって形成される。内部電極1は、たとえば、スクリーン印刷等によって導電性ペーストを付与し、これを乾燥することによって形成される。この内部電極1は、それぞれ、所定の厚みを有していて、したがって、セラミックグリーンシート2上には、この厚みによる段差がもたらされる。

【0048】次に、上述した内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすように、セラミックグリーンシート2の主面上であって、内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層5は、内部電極1のネガティブパターンをもって、前述したセラミックペーストをスクリーン印刷等によって付与することにより形成され、次いで乾燥される。ここで用いられるセラミックペーストは、この発明において特徴となるもので、その詳細については後述する。

【0049】上述した説明では、内部電極1を形成した後に段差吸収用セラミックグリーン層5を形成したが、逆に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成した後に内部電極1を形成するようにしてもよい。

【0050】上述のように、セラミックグリーンシート2上に内部電極1および段差吸収用セラミックグリーン層5が形成された、図2に示すような複合構造物6は、複数用意され、これら複合構造物6は、支持体より剥離された後、適当な大きさに切断され、所定の枚数だけ積み重ねられ、さらにその上下に内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層が形成されていないセラミックグリーンシートを積み重ねることによって、図1に一部を示すような生の積層体3aが作製される。

【0051】この生の積層体3aは、積層方向にプレスされた後、図3に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4aとなるべき大きさに切断され、次いで、脱バインダ工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層コンデンサが完成される。

【0052】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aにおいて、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積

層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、図3に示すように、積層体チップ4aにおいて、不所望な変形が生じにくくなる。その結果、得られた積層セラミックコンデンサにおいて、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥およびショート不良といった問題を生じにくくすることができる。

【0053】この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するためのセラミックペーストに含まれる有機バインダに特徴がある。すなわち、有機バインダとして、ポリビニルブチラールとセルロースエステルとの混合物、ポリアクリル酸エステル類とセルロースエステルとの混合物、ポリビニルブチラールとポリ酢酸ビニルとの混合物、または、ポリビニルブチラールとポリアクリル酸エステル類との混合物というように、2種類の有機バインダを物理的に混合したもの、あるいは、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体が用いられる。

【0054】有機バインダの添加量は、セラミック粉末に対して、1~20重量%、好ましくは、3~10重量%に選ばれる。

【0055】有機バインダとなる混合物に含まれるものとして上記したポリビニルブチラールは、ポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとの縮合によって得られるものであり、アセチル基が6モル%以下で、ブチラール基が62~82モル%の低重合品、中重合品および高重合品がある。この発明に係るセラミックペーストにおいて有機バインダとなる混合物に含まれるポリビニルブチラールは、有機溶剤に対する溶解粘度および乾燥塗膜の強靱性のバランスから、ブチラール基が65モル%程度の中重合品であることが好ましい。

【0056】セルロースエステルとしては、たとえば、ニトロセルロース、酢酸セルロースまたはエチルセルロース等を用いることができる。

【0057】ポリアクリル酸エステル類としては、アクリレート、メチルアクリレート等のアクリル（メタクリル）酸エステルモノマーの単独あるいは2種類以上の共重合体から得られたものを用いることができる。

【0058】ポリ酢酸ビニルとしては、任意の分子量のものを用いることができる。

【0059】セルロースエステルとポリビニルブチラールとの混合比率は、任意に選ぶことができる。セルロースエステルの比率が高ければ、スクリーン印刷性が良くなり、他方、ポリビニルブチラールの比率が高ければ、段差吸収用セラミックグリーン層5が形成されたセラミックグリーンシート2を積み重ねてプレスするとき、セラミックグリーンシート2と段差吸収用セラミックグリーン層5との間での密着性が良好になる。これら2種類の有機バインダの各々の長所を出現させるには、セルロースエステルとポリビニルブチラールとの混合比率を、



10/90重量%~90/10重量%の範囲に選ぶことが好ましい。

【0060】ポリアクリル酸エステル類とセルロースエステルとの混合比率についても、任意に選ぶことができる。ポリアクリル酸エステル類の比率が高ければ、熱分解性が良くなり、かつ段差吸収用セラミックグリーン層5が形成されたセラミックグリーンシート2を積み重ねてプレスしたときのセラミックグリーンシート2と段差吸収用セラミックグリーン層5との間の密着性が良くなる。他方、セルロースエステルの比率が高い場合には、前述したような長所が引き出される。これら2種類の有機バインダの各々の長所を出現させるには、ポリアクリル酸エステル類とセルロースエステルとの混合比率を、10/90重量%~90/10重量%の範囲に選ぶことが好ましい。

【0061】ポリビニルブチラールとポリ酢酸ビニルとの混合比率についても、任意に選ぶことができる。ポリビニルブチラールの比率が高い場合には、前述したような長所が引き出される。他方、ポリ酢酸ビニルの比率が高ければ、スクリーン印刷性が良くなり、熱分解性も良くなる。これら2種類の有機バインダの各々の長所を出現させるには、ポリビニルブチラールとポリ酢酸ビニルとの混合比率を、10/90重量%~90/10重量%の範囲に選ぶことが好ましい。

【0062】ポリビニルブチラールとポリアクリル酸エステル類との混合比率についても、任意に選ぶことができる。これら2種類の有機バインダの各々について、その比率を高くした場合の長所は、前述したとおりである。これら2種類の有機バインダの各々の長所を出現させるには、ポリビニルブチラールとポリアクリル酸エステル類との混合比率を、10/90重量%~90/10重量%の範囲に選ぶことが好ましい。

【0063】また、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体を含む有機バインダが用いられる場合、アクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が1~8であることが好ましい。このようなアクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルとしては、たとえば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、ノルマルブチルアクリレート、ノルマルブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャールブチルアクリレート、ターシャールブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等がある。

【0064】上述したアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とす

る共重合体には、カルボン酸基、アルキレンオキシド基（RO）<sub>n</sub>、水酸基、グリシジル基、アミノ基またはアミド基を含有する反応性モノマーが共重成分として含まれているものを有利に用いることができる。

【0065】上述したカルボン酸含有モノマーとしては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和二官能カルボン酸とそのハーフエステルがある。これらは、特に限定されるものではなく、2種類以上の混合物であってもよいが、最も単純な構造であるアクリル酸またはメタクリル酸が好適に用いられる。

【0066】アルキル基にアルキレンオキシド（RO）<sub>n</sub>を有するアクリル酸（メタクリル酸）アクリレートとしては、工業的に有用なメチレンオキシド、エチレンオキシドあるいはプロピレンオキシドを用いることが好ましい。アルキレンオキシドの場合には、nが1~40までのものが好ましい。nが40を超えると、共重合体の分子量が増加し、有機溶剤に対する溶解性が極端に低下するためである。

【0067】アルキル基に水酸基を有するアクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルとしては、たとえば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレートがある。アルキル基の炭素数が大きくなるほど、共重合体のガラス転移温度が低下する。特に、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレートが、特性のバランスがとれているため、好適に用いられ得る。

【0068】アルキル基にグリシジル基を有するアクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルとしては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等がある。

【0069】アルキル基にアミド基またはアミド基を有するアクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルとしては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等がある。

【0070】なお、他の共重合可能な反応性モノマーとしては、たとえば、アクリロニトリル、スチレン、エチレン、酢酸ビニル、n-ビニルピリドン等がある。

【0071】上述したようなカルボン酸基、アルキレンオキシド基（RO）<sub>n</sub>、水酸基、グリシジル基、アミノ基またはアミド基を含有する反応性モノマーの、共重合体に占める割合は、特に限定されないが、0.1~50モル%程度とすることが好ましい。

【0072】上述の範囲内で、反応性モノマーの添加量が多くなると、共重合体に親水性が付与され、有機溶剤

に対する溶解性が変化して、これらを含むセラミックペーストの粘性を変えることができる。しかしながら、反応性モノマーの、共重合体に占める割合があまりにも多くなりすぎると、有機溶剤に完全には溶解しない場合がある。

【0073】これらの反応性モノマーは、アクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルに対して、単独で添加されるだけでなく、複数種類のものを組み合わせて添加されてもよい。

【0074】アクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルを主成分とする共重合体の分子量は、平均分子量で1000～300000であることが好ましく、より好ましくは、10000～100000とされる。分子量が1000以下であると、有機バインダの凝集力が弱く、強度が低下し、他方、分子量が30000を超えると、溶液粘度が高くなり、ペースト化しにくくなるためである。

【0075】アクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルを主成分とする共重合体は、たとえば、次のような方法によって得ることができる。

【0076】すなわち、攪拌機、温度計、還流コンデンサー、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備える1リットルのセパラブルフラスコに、トルエン300gを入れ、窒素ガス気流下において、90℃に液温を加熱し、基質滴下ロートに基質混合物150gと重合開始剤、たとえば過酸化ベンゾイル0.5gとを仕込み、基質と重合開始剤との混合物を2時間かけて滴下し、さらに、還流温度で1時間加熱した後、冷却することによって、アクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルを主成分とする共重合体を得ることができる。

【0077】この発明では、上述のような特徴ある有機バインダを含む、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストは、好ましくは、次のような方法によって製造される。

【0078】すなわち、セラミックペーストを製造するため、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、この1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程とが実施される。

【0079】このように、1次分散工程では、有機バインダを未だ加えていないので、低粘度下での分散処理が可能とし、そのため、セラミック粉末の分散性を高めることが容易である。この1次分散工程では、セラミック粉末の表面に吸着している空気が第1の有機溶剤で置換され、セラミック粉末を第1の有機溶剤で十分に濡らした状態とすることができるとともに、セラミック粉末の凝集状態を十分に解砕することができる。

【0080】また、2次分散工程では、上述のように、1次分散工程で得られたセラミック粉末の高い分散性を

維持したまま、有機バインダを十分かつ均一に混合させることができ、また、セラミック粉末のさらなる粉碎効果も期待できる。

【0081】この好ましい製造方法では、上述の第1の有機溶剤以外に、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤も用いられる。この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加えられても、あるいは、1次分散工程の段階で加えられながら、2次分散工程の段階でも追加投入されてもよい。

【0082】そして、最終的に、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤が選択的に除去される。

【0083】このように、第1の有機溶剤の除去が、2次分散工程の後に実施されるので、2次分散工程の段階においても、2次混合物の粘度を比較的低くしておくことが可能であり、したがって、分散効率を比較的高く維持しておくことができるとともに、前述したような2次分散工程の段階で加えられる有機バインダの溶解性を高めることができる。

【0084】上述のようにして得られたセラミックペーストは、有機溶剤としては、第1の有機溶剤がわずかに残存することがあっても、実質的に第2の有機溶剤のみを含んでいる。第2の有機溶剤は、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さいため、セラミックペーストの乾燥速度を所定値以下に抑えることができ、たとえばスクリーン印刷を問題なく適用することを可能にする。

【0085】上述の好ましい製造方法において実施される1次分散工程および2次分散工程では、たとえばボールミルのようなメディアを用いる通常の分散処理機を適用して分散処理することができる。

【0086】この製造方法において、第1の有機溶剤または第2の有機溶剤として用いられる有機溶剤としては、種々のものがあり、このような有機溶剤の相対蒸発速度を考慮して、第1の有機溶剤として用いられるものおよび第2の有機溶剤として用いられるものをそれぞれ選択すればよい。

【0087】このような有機溶剤の例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類、トルエン、ベンゼン、キシレン、ノルマルヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、ジイソプロピルケトン、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、セルソルブアセテート、メチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトール、シクロヘキサノール、パイン油、ジヒドロテルピネオール、イソホロン、テルピネオール、シプロピレングリコール、ジメチルフタレート等のケトン類、エステル類、炭化水素類、アルコール類、塩化メチレン等の塩化炭化水素類、

およびこれらの混合物が挙げられる。

【0088】より好ましくは、第1の有機溶剤としては、20℃における相対蒸発速度が100以上、さらに好ましくは150以上となる有機溶剤が選ばれる。除去工程での第1の有機溶剤の除去を速やかに終えるようにするためである。なお、相対蒸発速度とは、酢酸ノルマルブチル（沸点126.5℃）の蒸発速度を100としたときの相対的な蒸発速度である。

【0089】第1の有機溶剤に適した相対蒸発速度が100以上の有機溶剤としては、たとえば、メチルエチルケトン（相対蒸発速度465）、メチルイソブチルケトン（同145）、アセトン（同720）、トルエン（同195）、ベンゼン（同500）、メタノール（同370）、エタノール（同203）、イソプロパノール（同205）、酢酸エチル（同525）、酢酸イソブチル（同152）、酢酸ブチル（同100）、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0090】他方、より好ましくは、第2の有機溶剤としては、20℃における相対蒸発速度が50以下となる有機溶剤が選択される。スクリーン印刷性を良好にするためである。

【0091】第2の有機溶剤に適した相対蒸発速度が50以下の有機溶剤としては、たとえば、ジイソプロピルケトン（相対蒸発速度49）、メチルセルソルブアセテート（同40）、セルソルブアセテート（同24）、ブチルセルソルブ（同10）、シクロヘキサノール（同10以下）、パイン油（同10以下）、ジヒドロテルピネオール（同10以下）、イソホロン（同10以下）、テルピネオール（同10以下）、シプロピレングリコール（同10以下）、ジメチルフタレート（同10以下）、ブチルカルビトール（同40以下）、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0092】なお、第1および第2の有機溶剤をそれぞれ選択するにあたって、上述のように相対蒸発速度によるのではなく、沸点によることも可能であり、むしろ沸点による方が、第1および第2の有機溶剤の各々の選択が容易である。沸点による場合、第1および第2の有機溶剤として、前者の沸点が後者の沸点より低くなる組合せを選ぶようにすれば、大体において、前者の相対蒸発速度が後者の相対蒸発速度より大きくなるような組合せを選び出すことができる。

【0093】前述した有機溶剤の例として挙げたもののいくつかについて、各々の沸点を括弧内に示すと、メチルエチルケトン（79.6℃）、メチルイソブチルケトン（118.0℃）、アセトン（56.1℃）、トルエン（111.0℃）、ベンゼン（79.6℃）、メタノール（64.5℃）、エタノール（78.5℃）、イソプロパノール（82.5℃）、酢酸エチル（77.1℃）、酢酸イソブチル（118.3℃）、ジイソプロピルケトン（143.5℃）、メチルセルソルブアセテ-

ート（143℃）、セルソルブアセテート（156.2℃）、ブチルセルソルブ（170.6℃）、シクロヘキサノール（160℃）、パイン油（195~225℃）、ジヒドロテルピネオール（210℃）、イソホロン（215.2℃）、テルピネオール（219.0℃）、シプロピレングリコール（231.8℃）、ジメチルフタレート（282.4℃）となるが、このような沸点に基づいて、第1および第2の有機溶剤をそれぞれ選択するようにすればよい。

【0094】上述したような沸点の差によって第1および第2の有機溶剤の組合せを選択する場合、第1の有機溶剤の沸点と第2の有機溶剤の沸点との差は、50℃以上であることが好ましい。除去工程において、加熱処理による第1の有機溶剤のみの選択的な除去をより容易にするためである。

【0095】上述した高沸点の第2の有機溶剤に関して、スクリーン印刷性を考慮したとき、150℃以上の沸点を有していることが好ましく、200~250℃程度の沸点を有していることがより好ましい。150℃未満では、セラミックペーストが乾燥しやすく、そのため、印刷パターンメッシュの目詰まりが生じやすく、他方、250℃を超えると、印刷塗膜が乾燥しにくく、そのため、乾燥に長時間要するためである。

【0096】また、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末は、セラミックグリーンシート2を成形するために用いられるセラミックスラリーに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するものであることが好ましい。段差吸収用セラミックグリーン層5とセラミックグリーンシート2との間で焼結性を一致させるためである。

【0097】なお、上述の実質的に同じ組成を有するとは、主成分が同じであるということである。たとえば、微量添加金属酸化物やガラス等の副成分が異なっても、実質的に同じ組成を有するということができる。また、セラミックグリーンシート2に含まれるセラミック粉末が、静電容量の温度特性についてJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足する範囲のものであれば、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末も、主成分が同じでB特性およびX7R特性を満足するものであれば、副成分が違っていてもよい。

【0098】図4は、この発明の他の実施形態としての積層インダクタの製造方法を説明するためのものであり、図5に外観を斜視図で示した、この製造方法によって製造された積層インダクタ11に備える積層体チップ12を得るために用意される生の積層体13を構成する要素を分解して示す斜視図である。

【0099】生の積層体13は、複数のセラミックグリーンシート14、15、16、17、…、18および19を備え、これらセラミックグリーンシート14~19

を積層することによって得られるものである。

【0100】セラミックグリーンシート14~19は、磁性体セラミック粉末を含むセラミックスラリーを、ドクターブレード法等によって成形し、乾燥することによって得られる。セラミックグリーンシート14~19の各厚みは、乾燥後において、たとえば10~30 $\mu\text{m}$ とされる。

【0101】セラミックグリーンシート14~19のうち、中間に位置するセラミックグリーンシート15~18には、以下に詳細に説明するように、コイル状に延びるコイル導体膜および段差吸収用セラミックグリーン層が形成される。

【0102】まず、セラミックグリーンシート15上には、コイル導体膜20が形成される。コイル導体膜20は、その第1の端部がセラミックグリーンシート15の端縁にまで届くように形成される。コイル導体膜20の第2の端部には、ビアホール導体21が形成される。

【0103】このようなコイル導体膜20およびビアホール導体21を形成するため、たとえば、セラミックグリーンシート15にビアホール導体21のための貫通孔をレーザまたはパンチングなどの方法により形成した後、コイル導体膜20およびビアホール導体21となる導電性ペーストを、スクリーン印刷等によって付与し、乾燥することが行なわれる。

【0104】また、上述したコイル導体膜20の厚みによる段差を実質的になくすように、セラミックグリーンシート15の主面上であって、コイル導体膜20が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層22が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層22は、前述した、この発明において特徴となる磁性体セラミック粉末を含むセラミックペーストを、スクリーン印刷等によって付与し、乾燥することによって形成される。

【0105】次に、セラミックグリーンシート16上には、上述した方法と同様の方法によって、コイル導体膜23、ビアホール導体24および段差吸収用セラミックグリーン層25が形成される。コイル導体膜23の第1の端部は、前述したビアホール導体21を介して、コイル導体膜20の第2の端部に接続される。ビアホール導体24は、コイル導体膜23の第2の端部に形成される。

【0106】次に、セラミックグリーンシート17上には、同様に、コイル導体膜26、ビアホール導体27および段差吸収用セラミックグリーン層28が形成される。コイル導体膜26の第1の端部は、前述したビアホール導体24を介して、コイル導体膜23の第2の端部に接続される。ビアホール導体27は、コイル導体膜26の第2の端部に形成される。

【0107】上述したセラミックグリーンシート16および17の積層は、必要に応じて、複数回繰り返され

る。

【0108】次に、セラミックグリーンシート18上には、コイル導体膜29および段差吸収用セラミックグリーン層30が形成される。コイル導体膜29の第1の端部は、前述したビアホール導体27を介して、コイル導体膜26の第2の端部に接続される。コイル導体膜29は、その第2の端部がセラミックグリーンシート18の端縁にまで届くように形成される。

【0109】なお、上述したコイル導体膜20、23、26および29の各厚みは、乾燥後において、たとえば約30 $\mu\text{m}$ 程度とされる。

【0110】このようなセラミックグリーンシート14~19をそれぞれ含む複数の複合構造物を積層して得られた生の積層体13において、各々コイル状に延びる複数のコイル導体膜20、23、26および29が、ビアホール導体21、24および27を介して順次接続されることによって、全体として複数ターンのコイル導体が形成される。

【0111】生の積層体13が焼成されることによって、図5に示す積層インダクタ11のための積層体チップ12が得られる。なお、生の積層体13は、図4では、1個の積層体チップ12を得るためのものとして図示されているが、複数の積層体チップを得るためのものとして作製され、これを切断することによって、複数の積層体チップを取り出すようにしてもよい。

【0112】次いで、図5に示すように、積層体チップ12の相対向する各端部には、前述したコイル導体膜20の第1の端部およびコイル導体膜29の第2の端部にそれぞれ接続されるように、外部電極30および31が形成され、それによって、積層インダクタ11が完成される。

【0113】図1ないし図3を参照して説明した積層セラミックコンデンサまたは図4および図5を参照して説明した積層インダクタ11において、セラミックグリーンシート2または14~19あるいは段差吸収用セラミックグリーン層5または22、25、28および30に含まれるセラミック粉末としては、代表的には、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライトーマンガン等の酸化物系セラミック粉末、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロン等の非酸化物系セラミック粉末が挙げられる。粉末粒径としては、好ましくは、平均5 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、1 $\mu\text{m}$ の球形または粉碎状のものが使用される。

【0114】また、不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量が0.1重量%以下のチタン酸バリウムをセラミック粉末として用いる場合、このセラミック粉末に対して、微量成分として以下のような金属酸化物やガラス成分を含有させてもよい。

【0115】金属酸化物としては、酸化テルビウム、酸

化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イッテルビウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、または酸化マグネシウム等がある。

【0116】また、ガラス成分としては、 $\text{Li}_2 - (\text{SiTi})\text{O}_2 - \text{MO}$ （ただし、MOは $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{ZrO}_2$ ）、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MO}$ （ただし、MOは $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ または $\text{MnO}$ ）、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - (\text{SiTi})\text{O}_2 + \text{MO}$ （ただし、MOは $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{ZrO}_2$ ）、 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MO}$ （ただし、MOは $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ または $\text{MgO}$ ）、または $\text{SiO}_2$ 等がある。

【0117】また、図1ないし図3を参照して説明した積層セラミックコンデンサまたは図4および図5を参照して説明した積層インダクタ11において、内部電極1またはコイル導体膜20、23、26および29ならびにビアホール導体21、24および27の形成のための用いられる導電性ペーストとしては、たとえば、次のようなものを用いることができる。

【0118】積層セラミックコンデンサにおいて用いられる導電性ペーストとしては、平均粒径が $0.02\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5\mu\text{m}$ であって、 $\text{Ag}/\text{Pd}$ が60重量%/40重量%~10重量%/90重量%の合金からなる導電性粉末、ニッケル金属粉末または銅金属粉末等を含み、この粉末を100重量部と、有機バインダを2~20重量部（好ましくは5~10重量部）と、焼結抑制剤としての $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ni}$ または $\text{Cu}$ 等の金属レジネートを金属換算で約0.1~3重量部（好ましくは0.5~1重量部）と、有機溶剤を約35重量部とを、3本ロールで混練した後、同じまたは別の有機溶剤をさらに加えて粘度調整を行なうことによって得られた導電性ペーストを用いることができる。

【0119】積層インダクタ11において用いられる導電性ペーストとしては、 $\text{Ag}/\text{Pd}$ が80重量%/20重量%~100重量%/0重量%の合金または $\text{Ag}$ からなる導電性粉末を含み、この粉末が100重量部に対して、上述した積層セラミックコンデンサのための導電性ペーストの場合と同様の有機バインダと焼結抑制剤と有機溶剤とを同様の比率で3本ロールで混練した後、同じまたは別の有機溶剤をさらに加えて粘度調整を行なうことによって得られた導電性ペーストを用いることができる。

【0120】以下に、この発明を、実験例に基づいて、より具体的に説明する。

#### 【0121】

【実験例1】実験例1は、積層セラミックコンデンサに関するもので、段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの製造において、有機バインダとして、ポリビニルブチラールとセルロースエステルとの混合物、ポリアクリル酸エステル類とセルロースエス

ルとの混合物、ポリビニルブチラールとポリ酢酸ビニルとの混合物、または、ポリビニルブチラールとポリアクリル酸エステル類との混合物というように、2種類の有機バインダを物理的に混合したものをを用いた場合の効果を確認するために実施したものである。

#### 【0122】1. セラミック粉末の準備

まず、炭酸バリウム（ $\text{BaCO}_3$ ）および酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）を1:1のモル比となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、脱水乾燥させた。次いで、温度 $1000^\circ\text{C}$ で2時間仮焼した後、粉碎することによって、誘電体セラミック粉末を得た。

#### 【0123】2. セラミックスラリーの準備およびセラミックグリーンシートの作製

先に準備したセラミック粉末100重量部と、ポリビニルブチラール（中重合品）7重量部と、可塑剤としてDOP（フタル酸ジオクチル）3重量部と、メチルエチルケトン30重量部と、エタノール20重量部と、トルエン20重量部とを、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とともに、ボールミルに投入し、20時間湿式混合を行なって、セラミックスラリーを得た。

【0124】そして、このセラミックスラリーに対して、ドクターブレード法を適用して、厚さ $3\mu\text{m}$ （焼成後の厚みは $2\mu\text{m}$ ）のセラミックグリーンシートを成形した。乾燥は、 $80^\circ\text{C}$ で、5分間行なった。

#### 【0125】3. 導電性ペーストの準備

$\text{Ag}/\text{Pd}=30/70$ の金属粉末100重量部と、エチルセルロース4重量部と、アルキッド樹脂2重量部と、 $\text{Ag}$ 金属レジネート3重量部（ $\text{Ag}$ として17.5重量部）と、ブチルカルビトールアセテート35重量部とを、3本ロールで混練した後、テルピネオール35重量部を加えて粘度調整を行なった。

#### 【0126】4. 段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備

##### （1）実施例1~19

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン（相対蒸発速度465）70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点 $220^\circ\text{C}$ のテルピネオール（相対蒸発速度10以下）40重量部と、有機バインダ10重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0127】上述の有機バインダとしては、ポリビニルブチラール、セルロースエステル、ポリアクリル酸エステルおよびポリ酢酸ビニルをそれぞれ用意した。そして、より具体的には、ポリビニルブチラールとしては、ブチラール基が70モル%であってアセチル基が5モル%である中重合品を用い、セルロースエステルとしては、エチルセルロース（エトキシル含有率49%）を用い、ポリアクリル酸エステルとしては、イソブチルメタ

クリレートを主成分とする分子量50000のものを用いた。

【0128】表1に示すように、実施例1～19においては、この表1に示す混合比率（重量%）をもって混合された2種類のバインダを用いた。

【0129】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。

#### 【0130】（2）比較例1

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、沸点220℃のテルピネオール40重量部と、表1に示すように有機バインダとしてセルロースエステル（エチルセルロース樹脂）5重量部のみとを、自動乳鉢で混合した後、3本ロールで良く混練して、セラミックペーストを得た。

#### 【0131】（3）比較例2～5

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルピネオール（相対蒸発速度10以下）40重量部と、有機バインダ10重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0132】これら比較例2～5においては、有機バインダとしては、表1に示すように、各々1種類の有機バインダを単独で用いた。

【0133】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。

#### 【0134】5. 積層セラミックコンデンサの作製

先に用意したセラミックグリーンシートの主面上に内部電極を形成するため、導電性ペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。なお、内部電極の寸

法、形状および位置は、後の工程で得られる積層体チップに適合するように設定した。次に、セラミックグリーンシートの主面上に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するため、実施例1～19ならびに比較例1～5に係る各セラミックペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層の各厚みは、乾燥後において、1μm（焼成後の厚みは0.5μm）になるようにした。

【0135】次に、上述のように内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層を形成している200枚のセラミックグリーンシートを、内部電極等が付与されていない数10枚のセラミックグリーンシートで挟み込むように積み重ねて、生の積層体を作製し、この積層体を、80℃で1000Kg/cm<sup>2</sup>の加圧条件で熱プレスした。

【0136】次に、焼成後において長さ3.2mm×幅1.6mm×厚み1.6mmの寸法となるように、上述の生の積層体を切断刃にて切断することによって、複数の積層体チップを得た。

【0137】次に、ジルコニア粉末が少量散布された焼成用セッター上に、上述の複数の積層体チップを整列させ、室温から250℃まで24時間かけて昇温させ、有機バインダーを除去した。次に、積層体チップを、焼成炉に投入し、最高1300℃で約20時間のプロファイルにて焼成を行なった。

【0138】次に、得られた焼結体チップをバレルに投入し、端面研磨を施した後、焼結体の両端部に外部電極を設けて、試料となる積層セラミックコンデンサを完成させた。

#### 【0139】6. 特性の評価

上述した実施例1～19ならびに比較例1～5に係るセラミックペーストおよび積層セラミックコンデンサについて、各種特性を評価した。その結果が表1に示されている。

#### 【0140】

【表1】

有機バインダ(重量%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリビニルブチレール	95	90	50	10	5	—	—
セルロースエステル	5	10	50	90	95	95	90
ポリアクリル酸エステル	—	—	—	—	—	5	10
ポリ酢酸ビニル	—	—	—	—	—	—	—
分散度	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	-0.2
印刷厚み(μm)	3	2	2	2	3	2	3
Ra(μm)	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
スクリーン印刷性	△	○	○	○	○	○	○
シート密着性	○	○	○	○	△	△	○
構造欠陥不良率(%)	3	1	1	1	2	2	1
有機バインダ(重量%)	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
ポリビニルブチレール	—	—	—	5	10	50	90
セルロースエステル	5	10	5	—	—	—	—
ポリアクリル酸エステル	50	90	95	—	—	—	—
ポリ酢酸ビニル	—	—	—	95	90	50	10
分散度	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2
印刷厚み(μm)	3	2	3	3	3	3	3
Ra(μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
スクリーン印刷性	○	○	△	△	○	○	○
シート密着性	○	○	○	○	○	○	○
構造欠陥不良率(%)	1	1	3	3	1	1	1
有機バインダ(重量%)	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19		
ポリビニルブチレール	95	90	50	10	5		
セルロースエステル	—	—	—	—	—		
ポリアクリル酸エステル	5	10	50	90	95		
ポリ酢酸ビニル	—	—	—	—	—		
分散度	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2		
印刷厚み(μm)	3	2	3	3	3		
Ra(μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
スクリーン印刷性	△	○	○	○	△		
シート密着性	○	○	○	○	○		
構造欠陥不良率(%)	3	1	1	1	3		
有機バインダ(重量%)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5		
ポリビニルブチレール	—	100	—	—	—		
セルロースエステル	100	—	100	—	—		
ポリアクリル酸エステル	—	—	—	100	—		
ポリ酢酸ビニル	—	—	—	—	100		
分散度	0	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2		
印刷厚み(μm)	3	2	2	2	2		
Ra(μm)	1.5	0.3	0.3	0.3	0.3		
スクリーン印刷性	○	△	○	△	△		
シート密着性	×	○	×	○	○		
構造欠陥不良率(%)	80	3	1	2	3		

【0141】表1における特性評価は、次のように行なった。

【0142】「分散度」：セラミック粉末の粒度分布を光回折式粒度分布測定装置を用いて測定し、得られた粒度分布から算出した。すなわち、先に準備したセラミック粉末を、超音波ホモジナイザーを用いて水中で分散させ、粒経がこれ以上小さくならないところまで超音波を印加し、そのときのD90の粒経を記録して、これを限界粒経とした。他方、セラミックペーストをエタノール中で希釈し、粒度分布のD90の粒経を記録して、これをペーストの粒経とした。そして、

分散度＝(ペーストの粒経／限界粒経)－1

の式に基づき、分散度を算出した。この分散度は、数値が＋であれば、値が0に近いほど、分散性が良いことを示し、数値が－であれば、絶対値が大きいほど、分散性が良いことを示している。

【0143】「印刷厚み」：96%アルミナ基板上に、400メッシュで厚み50μmのステンレス鋼製スクリーンを用いて、乳剤厚み20μmで印刷し、80℃で10分間乾燥することにより、評価用印刷塗膜を形成し、その厚みを、比接触式のレーザ表面粗さ計による測定結

果から求めた。

【0144】「Ra(表面粗さ)」：上記「印刷厚み」の場合と同様の評価用印刷塗膜を形成し、その表面粗さRa、すなわち、うねりを平均化した中心線と粗さ曲線との偏差の絶対値を平均化した値を、比接触式のレーザ表面粗さ計による測定結果から求めた。

【0145】「スクリーン印刷性」：スクリーン印刷時において、スクリーンからの剥離が良好に進行し、連続印刷において全く問題がない場合を○、連続印刷が不可能な場合を×、連続印刷でやや問題がある場合を△でそれぞれ示した。

【0146】「シート密着性」：試料に係るセラミックペーストからなるシート同士を積み重ね、80℃に加熱しながら、最大1000Kg/cm<sup>2</sup>まで加圧したとき、どの程度の圧力で着くかを調べた。300Kg/cm<sup>2</sup>未満の場合を○、300Kg/cm<sup>2</sup>以上700Kg/cm<sup>2</sup>未満の場合を△、700Kg/cm<sup>2</sup>以上の場合を×で示した。

【0147】「構造欠陥不良率」：得られた積層セラミックコンデンサのための焼結体チップの外観検査、超音波顕微鏡による検査で異常が見られた場合、研磨により

内部の構造欠陥を確認し、（構造欠陥のある焼結体チップ数）／（焼結体チップの総数）を構造欠陥不良率とした。

【0148】表1からわかるように、実施例1～19は、比較例1～5と比較して、優れた特性を示している。

【0149】実施例1～19の間で比較すると、2種類のバインダの混合比率が10／90重量％～90／10重量％の範囲内にある、実施例2～4、7～9、12～14、ならびに16～18が、この混合比率の範囲から外れる、実施例1、5、6、10、11、15および19に比べて、より優れた特性を示している。

【0150】なお、比較例2～5は、比較例1と比較すると、より優れた特性を示している。しかしながら、ポリブニルブチラールを含む比較例2とポリブニルブチラールを主成分（50重量％以上）として含む実施例1～3および13～17との比較、セルロースエステルを含む比較例3とセルロースエステルを主成分（50重量％以上）として含む実施例3～8との比較、アクリル酸エステルを含む比較例3とアクリル酸エステルを主成分（50重量％以上）として含む実施例8～10および17～19との比較、ならびに、ポリ酢酸ビニルを含む比較例5とポリ酢酸ビニルを主成分（50重量％以上）として含む実施例11～13との比較においては、分散性、印刷厚み、表面粗さ、スクリーン印刷性、シート密着性および構造欠陥不良率のいずれかの点において、比較例2～5は、実施例1～19、特に実施例2～4、7～9、12～14ならびに16～18に比べて、改善の余地がある。

【0151】

【実験例2】実験例2は、段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの製造において、有機バインダとして、アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体が用いた場合の効果を確認するために実施したものである。

【0152】実験例1における「4. 段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備」工程を以下のように実施したことを除いて、前述した実験例1と同様の工程を実施して、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0153】（1）実施例20～25

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、沸点220℃のテルピネオール40重量部と、有機バインダ5重量部とを、自動乳鉢で混合した後、3本ロールで良く混練して、セラミックペーストを得た。

【0154】上述した有機バインダとしては、アクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルモノマーを主成分としながら、カルボン酸基、アルキレンオキサイド基（RO）<sub>n</sub>、水酸基、グリシジル基、アミノ基またはア

ミド基を含有する反応性モノマーが共重成分として含まれているものを用いた。

【0155】より具体的には、表2に示すように、実施例20～25のいずれにおいても、アクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルモノマーとして、イソブチルメタクリレートを用い、これを90モル％含有させた。そして、実施例20～25の各々において、表2に示すような異なる反応性モノマーを10モル％含有させた。

【0156】上述の反応性モノマーに関して詳細に説明すると、表2に示すように、実施例20では、カルボン酸含有モノマーとして、アクリル酸を用い、実施例21では、アルキレンオキサイド基を有するアクリル酸（メタクリル酸）アクリレートとして、エチレンオキサイドメタクリレートを用い、実施例22では、水酸基を有するアクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルとして、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを用い、実施例23では、グリシジル基を有するアクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルとして、グリシジルメタクリレートを用い、実施例24では、アミノ基を有するアクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルとして、ジメチルアミノエチルメタクリレートを用い、実施例25では、アミド基を有するアクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルとして、N-メチロールアクリルアミドを用いた。

【0157】（2）実施例26～31

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルピネオール40重量部と、有機バインダ10重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0158】上述の有機バインダとしては、表2に示すように、実施例26では前述した実施例20と同様のもの、実施例27では前述した実施例21と同様のもの、実施例28では前述した実施例22と同様のもの、実施例29では前述した実施例23と同様のもの、実施例30では前述した実施例24と同様のもの、実施例31では前述した実施例25と同様のものをそれぞれ用いた。

【0159】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。

【0160】上述した実施例20～25および26～31に係るセラミックペーストおよび積層セラミックコンデンサについて、各種特性を評価した結果が、表2に示されている。

【0161】

【表2】



有機バインダ(モル%)	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
イソブチルメタクリレート	90	90	90	90	90	90
アクリル酸	10	—	—	—	—	—
エチレンオキシドメタクリレート	—	10	—	—	—	—
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	10	—	—	—
グリジメタクリレート	—	—	—	10	—	—
ジメチルアミノエチルメタクリレート	—	—	—	—	10	—
N-メチロールアクリルアミド	—	—	—	—	—	10
分散度	0	0	0	0.1	0.1	0.1
印刷厚み(μm)	2	2	3	3	3	3
Ra(μm)	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	1.5
スクリーン印刷性	○	○	○	○	○	○
シート密着性	○	○	○	○	○	○
構造欠陥不良率(%)	30	30	30	35	35	35
有機バインダ(モル%)	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
イソブチルメタクリレート	90	90	90	90	90	90
アクリル酸	10	—	—	—	—	—
エチレンオキシドメタクリレート	—	10	—	—	—	—
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	10	—	—	—
グリジメタクリレート	—	—	—	10	—	—
ジメチルアミノエチルメタクリレート	—	—	—	—	10	—
N-メチロールアクリルアミド	—	—	—	—	—	10
分散度	-0.3	-0.3	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2
印刷厚み(μm)	2	2	3	3	3	3
Ra(μm)	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
スクリーン印刷性	○	○	○	○	○	○
シート密着性	○	○	○	○	○	○
構造欠陥不良率(%)	1	1	1	2	2	2

【0162】表2における特性評価方法は、表1の場合と同様である。

【0163】表2を参照すれば、実施例20～31は、前述した表1における比較例1と比較して、優れた特性を示していることがわかる。

【0164】また、実施例20～31の間で比較すると、実施例26～31の方が、実施例20～25に比べて、分散性、表面粗さおよび構造欠陥不良率の点で、より優れた特性を示している。これは、セラミックペーストを得るため、1次分散工程と2次分散工程とを実施し、有機バインダを2次分散工程において添加したためである。

【0165】以上の実験例は、この発明に係るセラミックペーストに含まれるセラミック粉末として、誘電体セラミック粉末が用いられた場合のものであったが、この発明では、用いられるセラミック粉末の電気的特性に左右されるものではなく、したがって、たとえば、磁性体セラミック粉末、絶縁体セラミック粉末あるいは圧電体セラミック粉末等を用いても、同様の効果を期待できるセラミックペーストを得ることができる。

【0166】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、セラミックペーストには、ポリビニルブチラールとセルロースエステルとの混合物、ポリアクリル酸エステル類とセルロースエステルとの混合物、ポリビニルブチラールとポリ酢酸ビニルとの混合物、または、ポリビニルブチラールとポリアクリル酸エステル類との混合物というように、2種類の有機バインダを物理的に混合したもの、あるいは、アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする共重合体が、有機バインダとして含まれており、セラミックペー

ストに含まれるセラミック粉末の分散性を優れたものとするので、極めて薄いセラミックグリーン層を、高いパターン精度をもって形成しなければならない場合において、このようなセラミックペーストを有利に用いることができる。

【0167】したがって、この発明によれば、積層型セラミック電子部品において、内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成されない領域に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するために、上述のようなセラミックペーストが用いられることによって、クラックやデラミネーション等の構造欠陥のない信頼性の高い積層型セラミック電子部品を実現することができる。

【0168】また、この発明によれば、積層型セラミック電子部品の小型化かつ軽量化の要求に十分に対応することが可能となり、この発明が積層セラミックコンデンサに適用された場合、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を有利に図ることができ、また、この発明が積層インダクタに適用された場合、積層インダクタの小型化かつ高インダクタンス化を有利に図ることができる。

【0169】この発明において、セラミックペーストを製造するにあたって、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤を1次混合物および／または2次混合物に含ませる工程と、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤を選択的に除去す

る除去工程とが実施されるので、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末の分散性をさらに優れたものとする事ができる。

【0170】また、この発明に係る積層型セラミック電子部品の製造方法において、セラミックグリーンシートを成形するために用いられるセラミックスラリーが、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むようにすると、セラミックグリーンシートと段差吸収用セラミックグリーン層との焼結性を一致させることができ、このような焼結性の不一致によるクラックやデラミネーションの発生を防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にとって興味ある、かつこの発明の一実施形態による、積層セラミックコンデンサの製造方法を説明するためのもので、生の積層体3aの一部を図解的に示す断面図である。

【図2】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される複合構造物6の一部を破断して示す平面図である。

【図3】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される積層体チップ4aを図解的に示す断面図である。

【図4】この発明の他の実施形態による積層インダクタ

を製造するために用意される生の積層体13を構成する要素を分解して示す斜視図である。

【図5】図4に示した生の積層体13を焼成して得られた積層体チップ12を備える積層インダクタ11の外観を示す斜視図である。

【図6】この発明にとって興味ある従来の積層セラミックコンデンサの製造方法を説明するためのもので、生の積層体3の一部を図解的に示す断面図である。

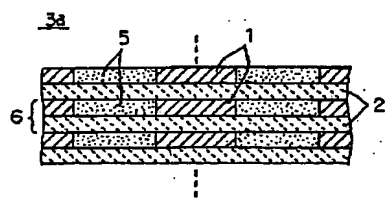
【図7】図6に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される内部電極1が形成されたセラミックグリーンシート2の一部を示す平面図である。

【図8】図6に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される積層体チップ4を図解的に示す断面図である。

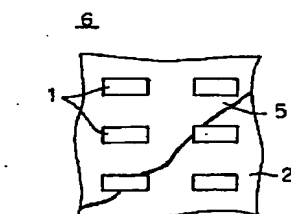
#### 【符号の説明】

- 1 内部電極（内部回路要素膜）
- 2, 14～19 セラミックグリーンシート
- 3a, 13 生の積層体
- 4a, 12 積層体チップ
- 5, 22, 25, 28, 30 段差吸収用セラミックグリーン層
- 6 複合構造物
- 11 積層インダクタ（積層型セラミック電子部品）
- 20, 23, 26, 29 コイル導体膜（内部回路要素膜）

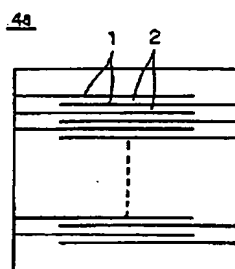
【図1】



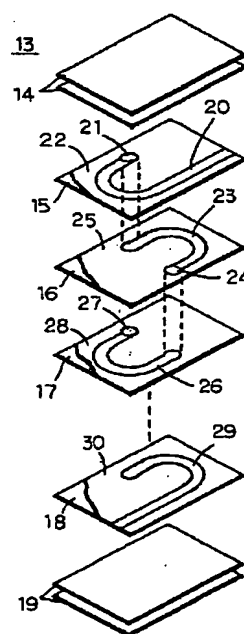
【図2】



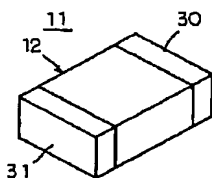
【図3】



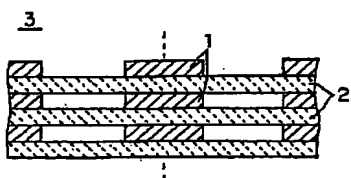
【図4】



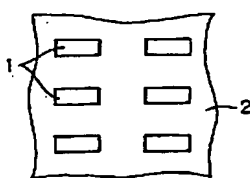
【図5】



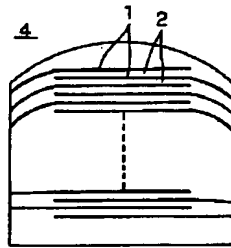
【図6】



【図7】



【図8】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

H 0 1 F 41/04

H 0 1 G 4/30

3 0 1 A

H 0 1 G 4/12

3 4 6

3 1 1 F

3 5 5

B 2 8 B 11/00

Z

3 6 4

C 0 4 B 35/00

G

4/30

3 0 1

Y

3 1 1

1 0 8

(72)発明者 木村 幸司

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 加藤 浩二

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 鈴木 宏始

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内